доклады

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

дакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, ад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров ам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный дактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

TOM 126, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

IA

TEMATUKA	Cmp.
И. И. Баврин. Оценки в теории аналитических функций двух комплексных переменных	919
И. Я. Бакельман. Задача Дирихле для уравнений типа Монжа — Ампера и их п-мерных аналогов	923
 Ю. А. Брудный и А. Ф. Тиман. Конструктивные характеристики компактных множеств в пространствах Банаха и ε-энтропия	927
временем	931 935
А. Ф. Леонтьев. О полноте некоторых систем полиномов в областях комплексной плоскости	939 943 946
С. Д. Эйдельман и Ф. О. Порпер. О некоторых свойствах решений параболических в смысле Г. Е. Шилова систем	948
ДРОМЕХАНИКА	
И. Бийбосунов. Пример плоско-параллельного околозвукового течения газа с искривленным скачком уплотнения, оканчивающимся внутри течения	
с функцией тока вида $\psi_{\mathfrak{s} _3} = \rho^{\mathfrak{s} _{\mathfrak{s}}} f_{\mathfrak{s} _3} \left(\frac{\theta}{\rho} \right)$	951
E. В. Рязанов. Примеры точных решений задач о распространении взрывных волн в гравитирующем газе при нулевом градиенте температуры	955
Ю. Д. Шмыглевский. О телах вращения, имеющих минимальное сопротивление на сверхзвуковых скоростях	958
рия упругости	
Ю. П. Красовский. Разрешимость плоской задачи теории малых упруго-пластических деформаций	961 964
ТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
А. Н. Тихонов. О распространении переменного электромагнитного поля в сло- истой анизотропной среде	967

ФИЗИКА	Cm
С. И. Кубарев. О влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектры мо-	9
лекул	9
А. Н. Севченко, Г. П. Гуринович и А.М. Саржевский. О предельной поляри- зации флуоресценции	9
ГЕОФИЗИКА	
В. И. Мороз. Спектр излучения ночного неба в области 1, $2-3,4~\mu$ В. Н. Страхов. Об аналитическом продолжении двухмерных магнитных полей	9:
ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Н. Л. Брюхатов и Н. А. Гринчар. Магнитный метод исследования внутренних	9
напряжений в листах холоднокатанного никеля	9
химия	
К. А. Андрианов и Н. А. Курашева. Синтез циклических диметилсилоксанов,	
содержащих триэтилсилоксановые группы	9
бензилсилана к олефинам	10
роценилендиборная кислоты и их реакции	10
О. А. Несмеянова и Э. Г. Перевалова. Диферроценил	10
ских мономеров из дихлорсилана	10
Новый синтез β-ионолиденуксусного альдегида	10
Н. И. Швецов и В. Ф. Кучеров. Стереохимия гетероциклических соединений. Конфигурация геометрических изомеров 1, 2, 5-триметил-4-фенилпипе-	
ридолов-4	10
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
6. Г. Варшавер, Ж. Л. Броун и Қ. В. Чибисов. О спектральных свойствах оптически несенсибилизированных фотографических эмульсий К. Ф. Жигач, М. З. Финкельштейн и И. М. Тимохин. Структурная вязкость вод-	10
ных растворов карбоксиметилцеллюлозы	10
Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич. Изучение нестойких промежуточных продуктов электродных реакций с помощью вращающегося дискового электрода	10
 Н. А. Измайлов. Химические энергии сольватации ионов В. И. Мусихин, О. А. Есин и Б. М. Лепинских. Катодная поляризация при 	10
осаждении ванадия из расплавленных окислов	10
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
И. И. Астахов, И. Г. Киселева и Б. Н. Кабанов. Полиморфизм двуокиси свинца	
и строение электролитических осадков	
оора ректификацией хлористого бора	10
ГЕОЛОГИЯ	
А. Г. Алиев. Об источниках сноса обломочных минералов мезо-кайнозойских	

Ю. М. Васильев. О строении и возрасте сыртовых отложений южного За-вокруг Вишневогорско-Ильменогорской интрузии миаскитов (южный С. С. Круглов. Пластовые интрузии хр. Дженту на северо-западном Кавказе М. Ф. Мирчинк и В. П. Бухарцев. О возможности статистического исследова-

Г. В. Нехорошев. Верхнепалеозойские отложения хребта Манрак (Восточный

Г. В. Пинус. Некоторые закономерности нижнекембрийского вулканизма Тувы П. П. Тимофеев. О некоторых особенностях геологического развития Тувы

И. Н. Тихвинский. Об эволюции солевого режима ассельско-сакмарского моря

D. H. H	Cmp.
В. И. Чалыщев. Ритмичность нижнепермских угленосных отложений Средней Печоры	1079
ДРОГЕОЛОГИЯ	
И. В. Баранов. Гидрокарбонатные коэффициенты в водах некоторых рек СССР	1082
ТРОГРАФИЯ	
Н. Ф. Шинкарев и Л. Л. Перчук. О находке щелочных габброидов в Алайско- Туркестанской щелочной провинции	1084
ЛЕОНТОЛОГИЯ	
 К. Б. Қордә. Морфология и систематическое положение представителей рода Ерірhyton В. В. Ламакин. Пыльца темнохвойных деревьев в четвертичных отложениях 	1087
Ольхона на оз. Байкале	1090
СТОЛОГИЯ	
А. Г. Гретен. Морфология хроматофильного вещества в нервных элементах симпатических ганглиев	1094
3. В. Лебедева. Влияние чужеродного доопыления на инцухт-депрессию у ку- курузы	1096
КРОБИОЛОГИЯ 	7,
Э. А. Петрова. Источники азотного питания для серных пурпурных бактерий В. А. Северина, С. В. Горская и И. В. Грачева. Влияние амидов на биосинтез	1100
стрептомицина	1103
козы баротолерантными бактериями	1107
ОФИЗИК А	
В. Д. Тлезер. Колбочковая адаптация как нервный процесс	1110 1114
	1111
ОХИМИЯ	
 Л. Н. Боброва и Б. Н. Степаненко. О гуаниновом производном дрожжевого происхождения, стимулирующем работу сердечной мышцы Л. П. Гаврилова, А. С. Спирин и А. Н. Белозерский. Действие температуры 	1118
на состояние макромолекул вирусной рибонуклеиновой кислоты в растворе А. А. Гуревич и Н. А. Голосова. Об индуцированной реакции восстановления	1121
метилового красного аскорбиновой кислотой	1125
М. И. Княгиничев и Ю. Р. Болховитина. Водородные связи и свойства крахмала	1129
Н. К. Кочетков, Р. М. Хомутов, М. Я. Қарпейский, Э. И. Будовский и Е. С. Северин. О механизме антибиотического действия циклосерина	1132
Б. П. Плешков. Содержание триптофана в белках ячменя	1135
ГАНИКА	
и. м. Распопов. К экологии полушника озерного (Isoetes lacustris L.)	1137
риогия	
Г. Г. Абрикосов. К вопросу о географическом распространении покрыторотых (Phylactolaemata) пресноводных мшанок	1139
СПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ	
В. П. Кудокоцев. Регенерация конечностей у пустынного гологлаза (Ablepha-	
rus deserti Strauch)	1141
в этом процессе	1145
	915

Cm

CONTENTS	
MATHEMATICS	ag
 I. J. Bakel'man. Dirichlet problem for Monge — Ampère equations and their n-dimensional analogues. Iu. A. Brudny and A. F. Timan. Constructional characteristics of compact sets in Banach spaces and ε-entropy. M. I. Grabar. Isomorphism of dynamical systems differing from each other only in time. D. P. Zhelobenko. Linear representations of the Lorenz group. A. F. Leontiev. Completeness of certain systems of polynomials in some regions of the complex plane. P. K. Suetin. On polynomials orthogonal with reference to area. 	9 9 9 9 9 9 9 9
FLUID MECHANICS	
 I. Biibosunov. A plane-parallel flow of gas with an abrupt curved density transition from slightly supersonic to presonic velocity effected within the flow portion having a stream-function of the form ψ_{3/3} = ρ^{2/3} f_{2/3} (θ/ρ) E. V. Riazanov. Examples of exact solutions to problems on the propagation of explosion waves in a gravitating gas when the temperature gradient is zero Iu. D. Shmyglevskii. Revolution bodies having minimum resistance at supersonic speeds	9 9
THEORY OF ELASTICITY	
lu. P. Krasovskii. The solubility of the two-dimensional problem in the theory of small elastico-plastic deformations	000
MATHEMATICAL PHYSICS	
A. N. Tikhonov. The propagation of a variable electromagnetic field in a stratified anisotropic medium	6
PHYSICS	
S. I. Kubarev. The effect of intermolecular interactions on the spectra of molecules. A. N. Orlov, V. S. Galishev and G. G. Taluts. Calculation of the repeated scattering of gamma-rays of uranium and thorium families A. N. Sevchenko, G. P. Gurinovich and A. M. Sarzhevskii. Limit polarization of fluorescence.	00
GEOPHYSICS	
V. I. Moroz. The night sky spectrum in the 1,2—3,4 μ range V. N. Strakhov. Analytic continuation of two-dimensional magnetic fields	0,00
TECHNICAL PHYSICS	
N. L. Briukhatov and N. A. Grinchar. Magnetic method of investigating internal stresses in cold-rolled nickel sheets T. N. Burakova and T. N. Verbitzkaia. A crystallo-optic investigation of polycristalling Rochalle salt dialectrics in Pario.	

916

4	EMISTRY	Pages		
	K. A. Andrianov and N. A. Kurasheva. The synthesis of cyclic dimethyloxanes	0.05		
	N. S. Nametkin, A. V. Topchiev and T. I. Chernysheva. Addition of tribenzolsi-	997		
ı	lane to olefines . A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova and V. N. Drozd. Ferrocenylboric acid and	1001		
	O. A. Nesmeyanova and E. G. Perevalova. Diferrocenyl	1004		
	A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko and G. V. Odabashian. The synthesis of organosilicon monomers from dichlorosilane	1009		
	G. I. Samokhvalov, L. I. Zakharkin, L. P. Davydova and I. M. Khorlina. A new synthesis of β -ionolidenacetic aldehyde	1013		
	N. I. Shvetsov and V. F. Kucherov. The stereochemistry of heterocyclic compo- unds. Configuration of the geometric isomeres of 1, 2, 5-trimethyl-4-phenyl-			
H	piperidols-4	1017		
	B. G. Varshaver, Zh. L. Broun and K. V. Chibisov. Spectral properties of opti-			
	cally non-sensibilized photographic emulsions	1021		
	of the water solutions of carboxymethylcellulose	1025		
	of electrode reactions by means of a rotating disc electrode	1029		
	V. I. Musikhin, O. A. Esin and B. M. Lepinskikh. Cathode polarization on the deposition of vanadium from oxide melts	1037		
H	EMICAL TECHNOLOGY	1001		
	I. I. Astakhov, I. G. Kiseleva and B. N. Kabanov. The polymorphism of lead			
ı	dioxide and the structure of its electrolytic deposits	1041		
	isotopes by boron chloride rectification	1044		
E	OLOGY			
	A. G. Aliev. On the sources of drift of disintegrated minerals of mesocenozoic deposits in Azerbaidjan oil districts	1047		
	Iu. M. Vasiliev. On the structure and age of the szyrt deposits of South Trans-	1051		
	volga A. G. Zhabin and G. N. Mukhitdinov. On the hypogene dispersion halo of rare earths around the Vishnevogorsk-Ilmenogorsk miascite intrusion (South Ungle)	1055		
	Urals)	1058		
	M. F. Mirchink and V. P. Bukharzev. On the possibility to apply the method			
	of statistic investigation to structural correlations	1062		
	(East Kazakhstan)	1068		
	P. P. Timofeev. On certain peculiar features of the geologic development of Tuva during the Middle and Upper Paleozoic and the Mesozoic	1071		
	I. N. Tikhvinsky. On the evolution of salinity conditions in the Assel-Sakmarian sea of the South of Tataria and the adjoining regions	1075		
	V. I. Chalyshev. Rhythmical successions of Lower Permian coal-bearing deposits of the Middle Pechora	10.70		
Y DROGEOLOGY				
	I. V. Baranov. The hydrocarbonaceous coefficients of the waters of certain rivers of the USSR	1082		
ETROGRAPHY				
	N. F. Shinkarev and L. L. Perchuk. On the discovery of alkaline gabbroids in the Alay-Turkestanian alkaline province	1084		
ALEONTOLOGY				
	K. B. Corde. The morphology and taxonomic position of representatives of the	1087		
	genus Epiphyton			
ل	14)	917		

Н	IISTOLOGY	Pag
	A. G. Greten. The morphology of chromatophyllic substances in the nervous elements of sympathetic ganglia	10
G	ENETICS	
	Z. V. Lebedeva. The effect of additional pollination with alien pollen on inbreeding-depression in Zea mays	10
N	MICROBIOLOGY	
	E. A. Petrova. The sources of nitrogen food for purple thiobacteria V. A. Severina, S. V. Gorskaya and I. V. Gracheva. The effect of amides on streptomycin biosynthesis	11
	M. D. Chumak. The effect of high pressure on the intensity of glucose consumption by barotolerant bacteria	11
В	BIOPHYSICS	
	 V. D. Gleser. Cone adaptation viewed as a nervous process. S. R. Zubkova and N. M. Chernavskaya. Variation in choline-esterase activity in tissues of rats at different terms after irradiation. 	11
В	BIOCHEMISTRY	
D	L. N. Bobrova and B. N. Stepanenko. On a guanine derivative of yeast origin,	11
	stimulating the work of the myocardium	11
	A. A. Gurevich and N. A. Golosova. Induced methylene red reduction with ascorbic acid	11
	M. I. Kniaghinichev and Iu. R. Bolkhovitina. Hydrogen bonds and the properties of the starch	11
	N. K. Kochetkov, R. M. Homutov, M. J. Karpeiskii, E. I. Budovskii and E. S. Severin. On the mechanism of the antibiotic effect of cycloserine. B. P. Pleshkov. Content of tryptophane in barley proteins	11
R	OTANY	
D	I. M. Raspopov. A contribution to the ecology of Isoetes lacustris L	11
Z	OOLOGY	
	G. G. Abrikosov. A contribution to the problem of the geographic distribution of the Phylactolaemata of sweet water Bryozoa	11
E	XPERIMENTAL MORPHOLOGY	
	V. P. Kudokotzev. Regeneration of extremities in Ablepharus deserti Strauch A. I. Matveeva. The regeneration of bones of the cranial vault in a dog, due to autotransplantation of osseous filings, and the role of dura mater in this process	
P	PHYSIOLOGY	11
2 .	E. F. Polezhaev. On cortical coordination in the case of transition to sleep and	
	awakening	11



 ${
m T-07055}$ Подписано к печати 15 VI 1959 г. Тираж 5100 экз. Заказ 170 Формат бумаги 70 imes $108^{1}/_{16}$. Бум. л. $7^{1}/_{2}$ Печ. л. $20{,}55{+}5$ вклеек. Уч.-изд. л. $21{,}$

²⁻я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., **10** 918

МАТЕМАТИКА

И. И. БАВРИН

ОЦЕНКИ В ТЕОРИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХ КОМПЛЕКСНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 5 III 1959).

В настоящей работе известные оценки для функций Шура, Каратеори и для некоторых других функций одного комплексного переменго обобщаются на соответствующие функции двух комплексных пере-

Пусть $D \ni (0,0)$ — любая ограниченная, полная, двоякокруговая область, аница которой дважды непрерывно дифференцируема и аналитически пукла извне.

А. А. Темляков установил (1), что область D можно задать как обсть, ограниченную неаналитической гиперповерхностью

$$|w| = r_1(\tau), \quad |z| = r_2(\tau), \quad 0 \leqslant \tau \leqslant 1,$$

е или

$$r_1(0) = 0, \quad 0 < r_1(\tau) \leqslant r_1(\tau) / \tau, \quad r_1(1) < \infty, \quad 0 < \tau \leqslant 1,$$
 (1)

пи

ge

$$r_1(0) = 0, \ 0 < r_1'(\tau) \ge r_1(\tau) / \tau, \ r_1(1) < \infty, \ 0 < \tau \le 1$$
 (1')

рункция $r_1(au)-r_1(au)/ au$ или меняет знак на интервале 0< au<1, или оложительна) и

 $r_2(\tau) = \exp\left[-\left(\frac{\tau}{1-\tau}d\ln r_1(\tau)\right)^*\right]$ (2)

Области D, для которых кривые, соответствующие в «абсолютной чевертыплоскости» границам этих областей, выпуклы или прямые, обознами через D_1 . Для областей D_1 $r_1(au)$ и $r_2(au)$ удовлетворяют условиям), $(2)^{(1)}$.

Через D_r обозначим двоякокруговую область, содержащую свой центр |0,0), ограниченную гиперповерхностью $|w|=rr_1(\tau), |z|=rr_2(\tau), 0< r \le 1$

 $r_1(\tau)$ и $r_2(\tau)$ удовлетворяют условиям (1), (2)).

Если функция F(w, z) регулярна в \overline{D}_r , то в D_r (2)

$$F\left(w,z\right) = \frac{1}{4\pi^{2}i} \int_{0}^{2\pi} dt \int_{0}^{1} d\tau \int_{|\zeta|=r} \frac{\Phi\left(r_{1}\left(\tau\right)\zeta, r_{2}\left(\tau\right)\zeta e^{-it}\right)d\zeta}{\zeta - u},$$

$$\begin{split} \Phi\left(\omega,\ z\right) &\equiv F\left(\omega,\ z\right) + wF_{w}^{'}\left(\omega,\ z\right) + zF_{z}^{'}\left(\omega,\ z\right), \\ u &= \tau \, \frac{w}{r_{1}\left(\tau\right)} + \left(1 - \tau\right) \, \frac{ze^{it}}{r_{2}\left(\tau\right)}, \qquad \zeta = re^{i\varphi}. \end{split}$$

Это интегральное представление характерно тем, что граница области D, аписывается в форме $w=\zeta r_1(au),\;z=\zeta r_2(au)\,e^{-it},\;$ где $\zeta=re^{i\phi},\;0\leqslant \phi\leqslant 2\pi,$ $\leqslant t \leqslant 2\pi$, $0 \leqslant \tau \leqslant 1$.

 $[*] r_2(1) = 0 (1).$

Очевидны следующие два свойства:

І. Если $|\zeta| < 1$, то при любых фиксированных значениях параметро τ , t, где $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, $0 \leqslant t \leqslant 2\pi$, точка $(r_1(\tau)\zeta, r_2(\tau)\zeta e^{-it}) \in D_1$. II. Если $|\zeta| \leqslant 1$, то при любых фиксированных значениях парамет

ров τ , t, где $0 \leqslant \tau \leqslant 1$, $0 \leqslant t \leqslant 2\pi$, точка $(r_1(\tau)\zeta, r_2(\tau)\zeta e^{-it}) \in \overline{D}_1$.

Отметим, что для функции F(w, z), регулярной в замкнутом бици линдре $\overline{E}\{|w|\leqslant R_1,|z|\leqslant R_2\}$, имеет место интегральная формула A. A. Те млякова (3)

$$F(w,z) = \frac{1}{4\pi^{2}i} \int_{0}^{2\pi} dt \int_{0}^{1} d\tau \int_{0}^{2\pi} \frac{\zeta F(R_{1}\zeta, R_{2}\zeta e^{-it}) d\zeta}{(\zeta - u)^{2}},$$
 (3)

где $u = \tau \frac{w}{R_1} + (1 - \tau) \frac{ze^{it}}{R_2}$.

§ 1. Лемма. Если в бицилиндре $E\left\{\left|w\right|< R,\;\left|z\right|< R\right\}$ функция

$$F(w, z) = \sum_{m,n=0}^{\infty} a_{mn} w^m z^n,$$

где a_{00} задано, регулярна $u \mid F(w,z) \mid \leqslant 1$, то

$$|a_{mn}| \leq \frac{1 - |a_{00}|^2}{R_1^m R_2^n} \quad npu \ m + n > 0.$$
 (4)

Доказательство опирается на формулу (3), теорему Коши для функций одного переменного и метод Г. М. Голузина (4).

Tеорема 1. Если в D функция $F(w, z) = \sum_{m,n=0}^{\infty} a_{mn} w^m z^n$, где a_{00} задано, регулярна и $|F(w,z)| \leq 1$, то

$$|a_{mn}| \le \frac{1 - |a_{00}|^2}{r_1^m \left(\frac{m}{m+n}\right) r_2^n \left(\frac{m}{m+n}\right)},$$
 (5)

m + n > 0, считая $0^{\circ} = 1$.

При доказательстве используется лемма и параметрическое представление границы области D.

Замечание 1. Оценки (4), (5) точные, так как они достигаются функциями

$$F(w,z) = \frac{a_{00}R_1^m R_2^n + qw^m z^n}{R_1^m R_2^n + \bar{a}_{00} qw^m z^n}, \quad F(w,z) = \frac{a_{00}r_1^m \left(\frac{m}{m+n}\right) r_2^n \left(\frac{m}{m+n}\right) + qw^m z^n}{r_1^m \left(\frac{m}{m+n}\right) r_2^n \left(\frac{m}{m+n}\right) + \bar{a}_{00}qw^m z^n},$$

 $a_{00}\mid <1, \mid q\mid =1,$ считая $0^{\circ}=1.$ § 2. Теорема 2. Пусть в области D_1 функция $F\left(w,z\right)$ регулярна. Тогда, если $\operatorname{Re} F\left(w,z\right)\geqslant 0$ в D_1 , то в D_1

$$|wF'_{w}(w,z)+zF'_{z}(w,z)| \leqslant \frac{2a\operatorname{Re} F(w,z)}{1-a^{2}},$$
 (6

где

$$a = \begin{cases} \frac{|w|}{r_1(1)} & \text{для } z = 0, & \frac{|z|}{r_2(0)} & \text{для } w = 0, \\ \max_{0 < \tau < 1} \left[\tau \frac{|w|}{r_1(\tau)} + (1 - \tau) \frac{|z|}{r_2(\tau)}\right] & \text{для остальных точек } D_1; \end{cases}$$

 μ и же в D_1 Re F(w,z)>0 и F(0,0) вещественно, то в этой области. ряду с оценкой (6), имеют место еще оценки

$$F(0,0) \stackrel{1-a}{= 1+a} \leqslant \text{Re } F(\omega, z) \leqslant F(0,0) \frac{1+a}{1-a};$$
 (7)

$$F(0,0) \frac{1-a}{1+a} \leqslant |F(w,z)| \leqslant F(0,0) \frac{1+a}{1-a};$$
 (8)

$$|\operatorname{Im} F(w, z)| \leqslant F(0, 0) \frac{2a}{1 - a^2}.$$
 (9)

Оценки (6), (7), (8), (9) для гиперконуса $C\{|w|+|z|< R\}$ точные. Доказательство теоремы 2 проводится на основе свойства I, параметческого представления границы области D_r и аналогичных оценок для ункций одного переменного (5,6). Оценки (6), (7), (8), (9) для области точные, так как равенство в них возможно для функции вида

$$F(w,z) = w_0 \frac{R + e^{i\alpha}w + e^{i\beta}z}{R - e^{i\alpha}w - e^{i\beta}z}$$
(10)

, β , ω_0 вещественны и $\omega_0>0$). Так же как теорема 2 доказываются теоремы 3 и 4, но с использонием соответствующих предложений для функций одного переменного

 Υ еорема 3. Для всякой функции $F\left(w,z\right)$ ($F\left(0,0\right)=0$), регулярной в ласти D_1 и удовлетворяющей в ней условию $|\operatorname{Re} F(w,z)| < 1$, в D_1 спрадливы оценки

$$|\operatorname{Re} F(w,z)| \leqslant \frac{4}{\pi} \operatorname{arctg} a, \quad |\operatorname{Im} F(w,z)| \leqslant \frac{2}{\pi} \ln \frac{1+a}{1-a},$$

$$|F(w,z)| \leqslant \frac{2}{\pi} \ln \frac{1+a}{1-a}.$$

Эти оценки в случае области С точные, так как равенство в них эжет иметь место для функции вида

$$F(w,z) \equiv \frac{2}{i\pi} \ln \frac{R + e^{i\alpha}w + e^{i\beta}z}{R - e^{i\alpha}w - e^{i\beta}z}$$
 (а, β вещественны). (11)

в области D_1 функция F(w,z) регулярна и Теорема 4. Если |(w,z)| < 1, mo β D_1

$$|F(\omega, z) - F(0,0)| \le a \frac{1 - |F(0,0)|^2}{1 - |F(0,0)|a};$$
 (12)

$$|wF'_{w}(w,z) + zF'_{z}(w,z)| \leq \frac{a(1-|F(w,z)|^{2})}{1-a^{2}};$$
 (13)

$$|wF'_{w}(w,z) + zF'_{z}(w,z)| \leqslant \frac{a}{1-a^{2}}; \qquad (14)$$

ли, кроме того, F(w,z) отлична от нуля в D_1 , то выполняется более льное, чем (14), неравенство

$$|wF'_w(w,z)+zF'_z(w,z)| \leq \frac{2}{e}\frac{a}{1-a^2}$$
 $((w,z)\in D_1).$

Оценки (12), (13), (14) для области С точные, так как равенство в 2), (13) (14) может достигаться для функции вида

$$F(w, z) = \frac{(e^{i\alpha}w + e^{i\beta}z - e^{i\alpha}w_0 - e^{i\beta}z_0)R}{R^2 - (e^{i\alpha}w_0 + e^{i\beta}z_0)(e^{i\alpha}w + e^{i\beta}z)}.$$

$$(|w_0| + |z_0| < R; \alpha u \beta \text{ вещественны}).$$
(15)

Теорема 5. Для всякой функции F(w,z), регулярной в замкнутог ${\it oбласти}\; {\it \overline{D}_1},\; {\it в}\; {\it D_1}\; {\it имеют}\; {\it место}\; {\it оценки}$

$$|F(w,z)| \le |F(0,0)| + \frac{2a (A_F(1) - \operatorname{Re} F(0,0))}{1-a},$$

$$\operatorname{Re} F(w,z) \le \operatorname{Re} F(0,0) + \frac{2a (A_F(1) - \operatorname{Re} F(0,0))}{1+a},$$

$$|\operatorname{Im} F(w,z) - \operatorname{Im} F(0,0)| \le \frac{2a (A_F(1) - \operatorname{Re} F(0,0))}{1-a^2},$$

где

$$A_{F}(1) = \max_{\substack{|w|=r_{s}(\tau)\\|z|=r_{z}(\tau)}} \operatorname{Re} F(w,z).$$

Доказательство вытекает из свойства II, параметрического представления границы области D_r и аналогичных оценок из теории функций одного переменного (8).

Теорема 6. Если функция F(w,z) (F(0,0)=1) регулярна в D_1

отлична от нуля в D_1 , то в D_1

$$\ln |F(w,z)| \geqslant -\frac{2a}{1-a} \ln M_F(1), \quad e \partial e M_F(1) = \max_{\substack{|w|=r_1(\tau)\\|z|=r_2(\tau)}} |F(w,z)|.$$

Теорема 6 доказывается так же, как теорема 5, но с использованием соответствующего предложения для функций одного переменного (9). Замечание 2. Теоремы 2—6 остаются верными и для бицилиндра

E, причем

$$a = \begin{cases} \frac{|w|}{R_1} & \text{для } (w, z) \in \left\{ \frac{|w|}{R_1} = \frac{|z|}{R_2} \right\} \cap E, \\ \frac{|z|}{R_2} & \text{для } (w, z) \in \left\{ \frac{|w|}{R_1} < \frac{|z|}{R_2} \right\} \cap E, \\ \frac{|w|}{R_1} & \text{для } (w, z) \in \left\{ \frac{|w|}{R_1} > \frac{|z|}{R_2} \right\} \cap E. \end{cases}$$

Оценки в теоремах 2-4 для множества точек $\{|w|/R_1=|z|/R_2\}\cap E$ точные, так как существуют функции, для которых они могут быть до стигнуты. Вид этих функций получается из функций (10), (11), (15) при замене $\frac{e^{i\alpha}\,w+e^{i\beta}\,z}{R}$ на выражение $\frac{1}{2}\left(\frac{e^{i\alpha}\,w}{R_1}+\frac{e^{i\beta}\,z}{R_2}\right)$. Замечание 3. Теоремы 2—6 легко можно распространить на случай области D' (D' — класс областей D, для которых имеет мест sup $[d\ln r_1(\tau)/d\ln \tau]<\infty$). В этом случае вместо $wF'_w(w,z)+zF'_z(w,z)$

будем иметь выражение $n\left(wF_w^{'}\right)\!\left(w,z\right)+zF_z^{'}\!\left(w,z\right)
ight)$ и

кем иметь выражение
$$n\left(wF_w\right)(w,z) + zF_z(w,z)$$
) и
$$a = \begin{cases} \left(\frac{|w|}{r_1(1)}\right)^{1/n}, & (w,0) \in D'; & \left(\frac{|z|}{r_2(0)}\right)^{1/n}, & (0,z) \in D'; \\ \max_{0 < \tau < 1} \left[\tau\left(\frac{|w|}{r_1(\tau)}\right)^{1/n} + (1-\tau)\left(\frac{|z|}{r_2(\tau)}\right)^{1/n}\right] & \text{для остальных точек } D'; \end{cases}$$

 $n=(\mu)$ ((μ) — наименьшее целое, не меньшее μ), $\mu=\sup d\ln r_1(\tau)/d\ln \tau$ (1)

Выражаю глубокую благодарность проф. А. А. Темлякову.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступило 24 IĬ 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. А. Темляков, ДАН, 120, № 5 (1958). ² А. А. Темляков, Изв АН СССР, сер. матем., 21, 89 (1957). ³ А. А. Темляков, Уч. зап. Московск. обл пед. инст., 21, 7 (1954). ⁴ Г. М. Голузин, Матем. сборн., 26 (68), 7 (1950). ⁵ Г. М Голузин, Матем. сборн., 16 (58), 291 (1945). ⁶ Г. Полиа, Г. Сеге, Задачии тесремы из анализа, ч. І, М., 1956. ⁷ Г. М. Голузин, Геометрическая теория функци комплексного переменного, М., 1952. ⁸ С. Т. Rајадора I, Math. Stud., 9, 73 (1941) ⁹ Б. Я. Левин, Распределение корней целых функций, М., 1956. 922

И. Я. БАКЕЛЬМАН

ЗАДАЧА ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ТИПА МОНЖА — АМПЕРА Й ИХ п-МЕРНЫХ АНАЛОГОВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 II 1959)

§ 1. В открытой области D, ограниченной замкнутой выпуклой криой Г, рассмотрим уравнение типа Монжа — Ампера

$$F(z) = rt - s^{2} - A(x, y, z, p, q)r - 2B(x, y, z, p, q)s - C(x, y, z, p, q)t - E(x, y, z, p, q) = 0,$$
(1)

оэффициенты которого A(x, y, z, p, q), B(x, y, z, p, q), C(x, y, z, p, q), $E\left(x,\;y,\;z,\;p,\;q
ight)$ будем предполагать непрерывными функциями всех еременных: по z, p, q при всех конечных значениях этих переменных, $o(x, y) \in D + \Gamma$. Уравнение (1) будет эллиптическим в D, если при сех допустимых значениях $x,\ y,\ z,\ p,\ q$ имеет место неравенство $1+AC-B^2>0.$

Уравнение (1) будем называть сильно эллиптическим урав-

ением Монжа— Ампера, если выполнены следующие условия: 1. При всех значениях z, p, q и $(x, y) \in D + \Gamma$ имеет место неравен-LBO

$$A(x, y, z, p, q)\xi^{2} + 2B(x, y, z, p, q)\xi\eta + C(x, y, z, p, q)\eta^{2} \geqslant 0.$$

де ξ, η — любые вещественные числа.

2. $E(x, y, z, p, q) \geqslant 0$ при любых z, p, q и всех $(x, y) \in D + \Gamma$. Пусть $z(x, y) \in C^2(D)$ — решение сильно эллиптического уравнения (1),

а котором выражение $F\left(z\right)$ положительно эллиптично. Тогда для этого ешения при любых вещественных $\xi,~\eta$ справедливо неравенство

Отсюда
$$(r-C)\,\xi^2-2\,(s+B)\,\xi\eta+(t-A)\,\eta^2>0.$$

$$r\xi^2-2s\xi\eta+t\eta^2>C\xi^2+2B\xi\eta+A\eta^2\geqslant0,$$

потому решение z(x, y) будет выпуклой функцией, обращенной выпулостью в сторону z < 0. Этот факт естественно приводит к тому, что ожно рассматривать обобщенные решения сильно эллиптического уравения (1) в классе $W\left(D
ight)$ выпуклых функций, определенных в области D

обращенных выпуклостью в сторону z < 0. n-мерным аналогом сильно эллиптического уравнения 10 онжа — 12 онжа — 13 онжа — 14 онжа — 15 онжа — 16 онжа — 16 онжа — 18 онжа — 18 онжа — 19 онжа — 110 он

$$\Gamma(z) = \sum_{i, k=1}^{n} A_{ik}(x_1, x_2, \dots, x_n, z, p_1, \dots, p_n) \frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_k} - E(x_1, \dots, x_n, z, p_1, \dots, p_n) = 0,$$
(2)

де $\Gamma(z)$ —гессиан функции $z\left(x_1,\ldots,\ x_n
ight),\ p_i=\partial z/\partial x_i,\ a$ функции $A_{ik}\left(x_1,\ldots,\ x_n
ight)$., x_n , z, p_1 , ..., p_n), $E(x_1, \ldots, x_n, z, p_1, \ldots, p_n)$ непрерывны по всем пееменным: по $z,\;p_1,...,\;p_n$ при всех конечных значениях этих переменных, о $(x_1,\ldots,x_n)\in D+\Gamma$ (D-открытая n-мерная область, ограниченная зам-

кнутой (n-1)-мерной выпуклой поверхностью Γ) и удовлетворяют следующим условиям:

1. При всех z, p_1, \ldots, p_n и $(x_1, \ldots, x_n) \in D + \Gamma$ имеет место неравен-

CTBO

$$\sum_{i, k=1}^{n} A_{ik}(x_1, \ldots, x_n, z, p_1, \ldots, p_n) \, \xi_i \xi_k \geqslant 0,$$

где $\xi_1, \ \xi_2, \dots, \ \xi_n$ — любые вещественные числа.

 $2.\ E\left(x_{1},\ldots,\ x_{n},\ z,\ p_{1},\ldots,\ p_{n}\right)\geqslant0$ для любых значений $z,\ p_{1},\ldots,\ p_{n}$ и всех $(x_{1},\ldots,x_{n})\in D+\Gamma.$

Обобщенные решения этого уравнения будем искать также в классе $W\left(D\right)$ выпуклых функций, определенных в области D и обращенных вы-

пуклостью в сторону z < 0.

Настоящая заметка посвящена нахождению обобщенных решений задачи Дирихле для уравнений (1) и (2) в классе функций $W\left(D\right)$, где область D соответственно двухмерна или n-мерна. Так как уравнения (2) включают в себя уравнения Монжа — Ампера сильно эллиптического типа, то мы будем вести рассмотрения для n-мерных уравнений (2).

§ 2. Помимо условий, наложенных на уравнения (2) в § 1, мы будем

предполагать выполненным также следующее условие:

Для любых конечных значений z, p_1, \ldots, p_n и $(x_1, \ldots, x_n) \in D + \Gamma$ имеет место неравенство

$$E(x_1, \ldots, x_n, z, p_1, \ldots, p_n) \leqslant \varphi(x_1, \ldots, x_n) R(p_1, \ldots, p_n),$$
 (3)

где $\varphi(x_1, ..., x_n) \geqslant 0$ — суммируемая в D функция, а $R(p_1, ..., p_n) \geqslant R_0 = \text{const} > 0$ — непрерывная функция на плоскости переменных $p_1, p_2, \ldots, p_n.$

Уравнение (2) запишем в следующей форме:

$$\Phi(z) = \frac{\Gamma(z)}{R(p_1, \ldots, p_n)} - M(z) - N(z) = 0, \tag{4}$$

где

$$M(z) = \frac{1}{R(p_1, ..., p_n)} \sum_{i, k=1}^{n} A_{ik}(x_1, ..., x_n, z, p_1, ..., p_n) \frac{\partial^2 z}{\partial x_i \partial x_k},$$

$$N(z) = \frac{E(x_1, ..., x_n, z, p_1, ..., p_n)}{R(p_1, ..., p_n)}.$$

Распространим теперь с помощью операторных функций множеств оператор $\Phi(z)$ на класс выпуклых функций W(D).

В работе автора (1) установлено, что оператору $\frac{\Gamma(z)}{R(p_1,\ldots,p_n)}$ для функций $z \in W$ (D) соответствует вполне аддитивная неотрицательная

функция множества $\omega_R(z, e)$.

Для любой выпуклой функции $z \in W(D)$ существуют все вторые производные, если их рассматривать как обобщенные функции (см. (2)). Эти производные представляют собой некоторые вполне аддитивные функции $ar{G}$ орелевских множеств любой области $G\subset \overline{G}\subset D$, где \overline{G} — замыкание G . Обозначим через $f_{ik}(e)$ функцию множества, соответствующую производной $\partial^2 z / \partial x_i \partial x_k$. Пусть F — выпуклая поверхность, заданная функцией $z=z\,(x_1,\ldots,\,x_n)\in W\,(D)$ в (n+1)-мерном эвклидовом пространстве R_{n+1} : (x_1, \dots, x_n, z) . Построим параллельную ей поверхность F_1 с помощью внешних единичных нормалей к опорным плоскостям

$$z = z^{0} = \overline{p}_{1}(x_{1}, -x_{1}^{0}) + \ldots + \overline{p}_{n}(x_{n} - x_{n}^{0}) \quad ((x_{1}^{0}, \ldots, x_{n}^{0}, z^{0}) \in F)$$

оверхности F. Поверхность F_1 задается в R_{n+1} вектор-функцией

$$\mathbf{r}_{1}(x_{1}, \ldots, x_{n}) = \sum_{k=1}^{n} \left(x_{k} + \frac{\bar{p}_{k}}{\left(1 + \sum_{i=1}^{n} \bar{p}_{i}^{2} \right)^{1/2}} \right) \mathbf{e}_{k} - \frac{1}{\left(1 + \sum_{i=1}^{n} \bar{p}_{i}^{2} \right)^{1/2}} \mathbf{e}_{n+1},$$

де $(x_1, \ldots, x_n) \in D$, а $\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_{n+1}$ — орты координатных осей в R_{n+1} . аждой точке $(x_1, \ldots, x_n) \in D$ поставим в соответствие множество точек $\{\xi_1, \ldots, \xi_n\}$ некоторой n-мерной плоскости Ξ таких, что $\xi_i = x_i + \frac{1}{p_i}$

 $\frac{p_i}{\left(1+\sum\limits_{i=1}^n\overline{p_i^2}
ight)^{1/2}}$, где числа $\overline{p_1},\ldots,\overline{p_n}$ пробегают множество коэффициентов

то всем опорным плоскостям в точке $(x_1, \ldots, x_n, z) \in F$. Тем самым определено некоторое, вообще говоря многозначное, отображение v_z отврытой области D в плоскость Ξ , результат которого на плоскости Ξ обозначим $v_z(D)$. Обратное отображение v_z^{-1} , как нетрудно видеть, будет

однозначным отображением $v_z(D)$ на область D.

Пусть G — любая открытая область, содержащаяся в D вместе с замыканием \overline{G} . Тогда на замкнутом множестве $v_z(\overline{G})$ определены и непрерывны однозначные функции $x_i = x_i(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$; $z(\xi_1, \ldots, \xi_n) = z(x_1(\xi_1, \ldots, \xi_n), \ldots, x_n(\xi_1, \ldots, \xi_n)); \overline{p_i}(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Поэтому на $v_z(\overline{G})$ определены и непрерывны функции $a_{ik}(\xi_1, \ldots, \xi_n) = A_{ik}(x_1(\xi_1, \ldots, \xi_n), \ldots, x_n(\xi_1, \ldots, \xi_n), z(\xi_1, \ldots, \xi_n); p_1(\xi_1, \ldots, \xi_n), \ldots$ $p_n(\xi_1, \ldots, \xi_n)$.

На $v_z(\widetilde{G})$ вводим функции множества \widetilde{f}_{ik} $(\widetilde{e})=f_{ik}(v_z^{-1}(\widetilde{e}))$ $(i,k=1,\ldots,n)$. Эти функции множества вполне аддитивны. Рассмотрим теперь на боре-

левских множествах e области \overline{G} функцию множеств

$$H(z, e) = \sum_{i, k=1}^{n} \iint_{\nu_{z}(e)} a_{ik}(\xi_{1}, \ldots, \xi_{n}) d(\widetilde{f}_{ik}(\widetilde{e})).$$

Теорема 1. Для любой функции $z \in W(D)$ H(z, e) есть вполне аддитивная неотрицательная функция борелевских множеств произвольной области $G \subset \overline{G} \subset D$ $(\overline{G} -$ замыкание G); при этом $H(z, \overline{G}) < + \infty$. Если $z \in W(D)$ и дважды непрерывно дифференцируема в замыкании области D, то для любого множества $e \subset D$ имеем

$$H(z, e) = \iint \cdots \int M(z) dx_1 \dots dx_n.$$

Отсюда следует, что оператору $M\left(z\right)$ в классе выпуклых функций $W\left(D\right)$ соответствует операторная функция множеств $H\left(z,\;e\right)$.

$$\frac{1}{R(p_1, \ldots, p_n)} \sum_{i, k=1}^n A_{iR}(x_1, \ldots, x_n, z, p_1, \ldots, p_n) \eta_i \eta_k \ll \frac{1}{\sum_{k=1}^n Q_k(p_k)} \sum_{i=1}^n \eta_i^2,$$

еде η_1,\ldots,η_n — произвольные вещественные числа, а $Q_k(p_k)$ — некоторые непрерывные положительные функции переменной $p_k\in (-\infty,+\infty)$. Тогда, если

$$\Omega\left(Q_{k}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_{k}}{Q_{k}\left(p_{k}\right)} < +\infty \quad (k = 1, 2, \ldots, n),$$

то число H(z, D) конечно и для него имеет место неравенство

$$H(z, D) \leq [d(D)]^{n-1} \sum_{k=1}^{n} \Omega(Q_k);$$

через d (D) обозначен диаметр области D.

Из неравенства 3 вытекает, что для всякой функции $z \in W$ (D) функция

$$N(z; x_1, \ldots, x_n) = \frac{E\left(x_1, \ldots, x_n, z, \frac{\partial z}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial z}{\partial x_n}\right)}{R\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial z}{\partial x_n}\right)}$$

суммируема в D и имеет место оценка

$$\int_{D} \cdots \int_{D} N(z, x_1, \ldots, x_n^{(k)}) dx_1 \ldots dx_n \leqslant \int_{D} \cdots \int_{D} \varphi(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n.$$

Пусть $e \subset D$. Положим

$$\mu(z, e) = \iint_{e} \cdot \cdot \int_{e} N(z, x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n.$$

Тогда уравнение (4) в функциях множества примет вид

$$\omega_R(z, e) = H(z, e) + \mu(z, e).$$

Обобщенным решением уравнения (4) будем называть выпуклую функцию $z \in W(D)$, для которой на борелевских множествах $e \subset D$, удаленных от границы D на положительное расстояние, справедливо соотношение

$$\omega_R(z, e) = H(z, e) + \mu(z, e).$$

Обозначим через $W_P(D)$ множество тех функций $z \in W(D)$, которые обращаются в нуль на Γ . Задача Дирихле в обобщенной постановке при однородных граничных условиях для уравнения (4) есть задача о нахождении обобщенного решения уравнения (4) из класса $W_P(D)$.

Теорема 3. Пусть коэффициенты уравнения (4) удовлетворяют

условиям теоремы 2. Тогда, если имеет место неравенство

$$\int_{D} \cdots \int_{D} \varphi(x_{1}, \ldots, x_{n}) dx_{1} \ldots dx_{n} + [d(D)]^{n-1} \sum_{k=1}^{n} \Omega(Q_{k}) < +\infty,$$

$$R(p_{1}, \ldots, p_{n}) \leq M \left(1 + \sum_{i=1}^{n} p_{i}^{2}\right)^{1/2} \quad (M = \text{const} > 0),$$

то поставленная выше задача Дирихле в обобщенной постановке разрешима; при этом обобщенное решение почти везде удовлетворяет уравнению (4).

Единственность решения рассмотренной задачи Дирихле, вообще говоря, не имеет места, что подтверждается простыми примерами.

Ленинградский педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступило 25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Я. Бакельман, Вестн. ЛГУ, № 1 (1958). ² И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Пространства основных и обобщенных функций, 1958. ³ М. А. Қрасносельский, Топологические методы в нелинейных интегральных уравнениях, 1956.

MATEMATUKA

Ю. А. БРУДНЫЙ и А. Ф. ТИМАН

ОНСТРУКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПАКТНЫХ МНОЖЕСТВ В ПРОСТРАНСТВАХ БАНАХА И ε-ЭНТРОПИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 4 III 1959)

Пусть F — произвольное сепарабельное пространство типа B; $\{x_0, x_1, x_2, \ldots\}$ — некоторая последовательность линейно независимых вементов из F, образующая в нем замкнутую систему, т. е. обладающая в свойством, что для любого $x \in F$, последовательность

$$E^{X}(x) = \inf_{c_{k}} \left\| x - \sum_{k=0}^{n} c_{k} x_{k} \right\| \tag{1}$$

Таким образом, если F бесконечномерно, то, какой бы ни была мкнутая в F линейно независимая система $X\{x_k\}$, всегда существуют вементы x, у которых наилучшие приближения (1) убывают к нулю как одно медленно. Поэтому, если W — некоторое ограниченное множество F, то верхняя грань $\sup_{x \in W} E_n^X(x)$ при неограниченном возрастании n

ожет уже не стремиться к нулю. В тех случаях, когда $\sup_{x \in W} E_n^X(x) o 0$ при

 $\to \infty$, множество W состоит из элементов, у которых скорость убываня к нулю наилучших приближений имеет некоторую одну общую для их всех характеристику

$$\mathcal{E}_n^X(W) = \sup_{x \in W} E_n^X(x). \tag{2}$$

Структуру множеств, состоящих из элементов, объединенных по тако- у конструктивному принципу, нетрудно описать. Из теоремы Хаусдорфа конечных ε -сетях непосредственно следует, что ограниченное множество $C \subset F$ обладает свойством $\lim_{n \to \infty} \mathcal{C}_n^X(W) = 0$ тогда и только тогда, когда но компактно. Это утверждение можно уточнить, если воспользоваться веденным А. Н. Колмогоровым (3) понятием ε -энтропии компактного ножества. Под ε -энтропией компактного множества W мы будем понить определенную для $\varepsilon > 0$ и неубывающую вместе с $1/\varepsilon$ функцию W (ε) = $\log_2 N_W$ (ε), где N_W (ε) есть минимальное число элементов из F, бразующих ε -сеть для W.

^{*} Величина I_W (arepsilon) может служить мерой количества информации, содержащейся указании определенного элемента $x \in W$ с точностью до arepsilon.

Через $\varepsilon = \Phi_W(\eta)$ обозначим функцию, обратную к ε -энтропи $\eta = I_W(\varepsilon)$ *. Кроме того, мы будем пользоваться принятыми в (¹) обозначениями и ∞ для слабой и сильной эквивалентности положительных функций (т. е. для равенства порядков и для асимптотическог равенства). Имеет место следующая теорема, которая, аналогично классической теореме Джексона, дает оценку для верхней грани (2).

Теорема 1. При любом натуральном п справедливо неравенство

$$\mathcal{C}_{n-1}^X(W) \leqslant 4\Phi_{W_X}(n+1),\tag{3}$$

еде W_X — множество, состоящее из всех элементов $x \in F$, для которы.

 $||x|| \leqslant \mathcal{C}_0^X(W), E_k^X(x) \leqslant \mathcal{C}_k^X(W) (k = 1, 2, ...).$

В правой части неравенства (3) стоит функция, обратная к ϵ -энтропикомпакта W_X , полученного из множества W расширением относительно рассматриваемой системы $X\{x_k\}$. В ряде случаев порядок убывания этой функции при $n\to\infty$ в точности совпадает с порядком убывания

левой части неравенства (3).

Теорема 2. Если монотонно убывающая к нулю последовательности чисел $E_0 \geqslant E_1 \geqslant E_2 \geqslant \ldots \geqslant E_n \geqslant \ldots$ обладает тем свойством, что $E_{[n \lg n]} \subseteq E_n$, то в случае, когда F есть гильбертово пространство какой бы ни была система $X\{x_0, x_1, x_2, \ldots\}$, для множества W_X всег элементов $x \in F$, удовлетворяющих условию $\|x\| \leqslant E_0$, $E_k^X(x) \leqslant E_k$ $(k=1,2,\ldots)$ справедливо соотношение $\Phi_{W_X}(n) \subseteq E_n$.

Теорема 1 показывает, что в любом бесконечномерном пространстве Банаха существуют множества, ε -энтропия которых при $\varepsilon \to 0$ растет сколи угодно быстро **. Это обстоятельство делает целесообразным введение шкалы роста энтропии $I_W(\varepsilon)$ при $\varepsilon \to 0$. Обозначим через $\mathfrak{M}_k^{\beta}(F)$ класомножеств $W \subset F$, для которых $\ln_k I_W(\varepsilon) \subset (\lg^1/\varepsilon)^{\beta}$, где $\ln_k I_W(\varepsilon)$ есть по вторный логарифм порядка k (k=0, 1, 2, . . .) от $I_W(\varepsilon)$, а $\beta>0$.

Известно (8, 3), что неравенство inf $\frac{\lg^{1/\varepsilon}}{I_W(\varepsilon)} > 0$ имеет место лишь тогда когда множество W конечномерно, т. е. только тогда, когда inf $\mathcal{C}_n^X(W) = 0$ при всех достаточно больших значениях n. В общем случае величин inf $\mathcal{C}_n^X(W)$, являющаяся n-й «шириной» W, может служить характери X стикой степени уклонения этого множества от всевозможных множест данной размерности n. Для множеств W, принадлежащих классу $\mathfrak{M}_0^S(H)$ где H есть гильбертово пространство, при $\beta > 1$ имеет место:

Теорема 3. Если $W\in\mathfrak{M}_0^\beta(H)$ ($\beta>1$), то при всех достаточн

больших п справедливо неравенство

$$\inf_{X} \mathcal{O}_{n}^{X}(W) \geqslant \rho^{\frac{\beta-1}{\sqrt{n}}},$$

где $\rho < 1$ — не зависящая от n положительная константа.

Соответствующие результаты для множеств $W \in \mathfrak{M}_k^{\beta}(H)$, когда $k \geqslant 1$ формулируются следующим образом:

Теорема 4. Если $W\in\mathfrak{M}_1^\beta$ (H) (0 $<\beta\leqslant 1$), то при всех достаточн больших n

$$\inf_{X} \mathcal{O}_{n}^{X}(W) \geqslant \Phi_{W}[Cn(\lg n)^{1/\beta}],$$

где C — положительная константа, не зависящая от n.

st $\Phi_W(\eta)$ определяется как верхняя грань всех st, при которых $I_W(arepsilon)\geqslant \eta.$

^{**} В связи с этим см. также теорему 7 работы А. Н. Колмогорова (4). 928

Теорема 5. Если $W\in\mathfrak{M}_1^{\beta}(H)$ $(\beta>1)$, то при всех достаточно пьших п

$$\inf_{X} \mathcal{C}_{n}^{X}(W) \geqslant \rho^{V \setminus \overline{\lg n}},$$

e ho < 1 — не зависящая от n положительная константа.

Теорема 6. Если $W\in\mathfrak{M}_k^\beta(H)$, где $k\geqslant 2$, то при всех достаточно льших п

$$\inf_{X} \mathcal{C}_{n}^{X}(W) \geqslant \Phi_{W}(n^{2}).$$

Для получения этих оценок устанавливается следующее предложение,

известном смысле обратное к теореме 1.

Теорема 7. Каким бы ни было $\varepsilon > 0$, для всякого компактного ножества $W \subset F$ и для любой линейно независимой системы элементов $\{x_0, x_1, x_2, \ldots\}$ справедливо неравенство

$$I_{W}(4\varepsilon) \leqslant \{n_{W}^{X}(\varepsilon) + 1\} \lg_{2} \frac{4M}{\varepsilon} + \{n_{W}^{X}(\varepsilon) + 1\} \lg_{2} \frac{n_{W}^{X}(\varepsilon) + 2}{d_{n}^{X}}, \tag{4}$$

 $e \; n = n_W^X(arepsilon)$ — наименьшее неотрицательное целое число, при котором

$$\mathscr{E}_{n}^{X}(W) \leqslant \varepsilon, \ M = \sup_{x \in W} \|x\|, \ d_{n}^{X} = \inf_{0 \leqslant v \leqslant n} \frac{1}{\|x_{v}\|} \inf_{c_{k}} \|x_{v} - \sum_{k=0, \ k \neq v}^{n} c_{k} x_{k}\|.$$

Неравенство (4) в известном смысле улучшить нельзя. В некоторых учаях его левая часть при $\varepsilon \to 0$ асимптотически совпадает с правой. ик, например, если в пространстве C непрерывных на отрезке [-1,1] инкций рассмотреть класс KA_R (-1,1) всех функций f(t), аналитичених в открытом эллипсе G_R (-1,1), сумма полуосей которого равна R, фокусы находятся в точках ± 1 , и таких, что $|f(z)| \leqslant K$ для всех EG_R (-1,1), то, как это следует из известной теоремы G. Н. Бернгейна (G0), в данном случае G1, G2, G3, G4, G4, G5, G5, G6, G7, G8, G8, G9, G9

Отметим некоторые следствия в том случае, когда F есть пространво $L_p^{*(s)}$ $(1 \leqslant p \leqslant \infty)$ всех периодических периода 2π по каждой перенной действительных функций $f(t_1,\ldots,t_s)$ с

$$||f||_{L_p^{*(s)}} = \left\{ \int_0^{2\pi} \cdots \int_0^{2\pi} |f(t_1, \ldots, t_s)|^p dt_1 \ldots dt_s \right\}^{1/p} < \infty.$$

усть $KW^{(r)}\Lambda^{(\alpha)}(L_p^{*(s)})$ — множество всех функций $f\in L_p^{*(s)}$, ограниченных порме константой K>0 и имеющих относительно каждой из переменных $(v=1,\ 2,\ldots,s)$ r-ю частную производную $\partial^r f/\partial t_v^r\in L_p^{*(s)}$, которая удовтворяет условию

$$\sup_{\substack{v \mid t \mid \leqslant h}} \sup_{\substack{t \mid s \mid h}} \left\| \frac{\partial^{r} f(t_{1}, \ldots, t_{v-1}, t_{v} + t, t_{v+1}, \ldots, t_{s})}{\partial t_{v}^{r}} - 2 \frac{\partial^{r} f(t_{1}, \ldots, t_{s})}{\partial r_{v}^{r}} + \frac{\partial^{r} f(t_{1}, \ldots, t_{v-1}, t_{v} - t, t_{v+1}, \ldots, t_{s})}{\partial t_{v}^{r}} \right\|_{L_{p}^{\bullet(s)}} \leqslant h^{\alpha}$$

$$(0 < \alpha \leqslant 1), \tag{5}$$

^{*} Если рассматривать аппроксимацию алгебраическими многочленами.

а $K\Lambda_{\alpha}(L_{p}^{\bullet(s)})$ — множество всех функций $f\in L_{p}^{\bullet(s)}$, ограниченных по норм константой K и таких, что левая часть (5) при r=0 не превышае $\lg_{2}h|^{-\alpha}$ ($\alpha>0$).

Следствие 1. Какой бы ни была система функций $\varphi_{\scriptscriptstyle ullet}(t)\in L_2^{ullet}(t)$

 $\gamma = 0, 1, 2, \ldots),$

$$\sup_{f \in K_{\Lambda_{\alpha}}(L_{2}^{*}(1))} \inf_{c_{\nu}} \left\| f(t) - \sum_{\nu=0}^{n} c_{\nu} \varphi_{\nu}(t) \right\|_{L_{2}^{*}(1)} \geqslant \frac{C}{(\lg n)^{\alpha}},$$

где C — константа, зависящая только от K и α .

Эту оценку в отношении порядка улучшить нельзя. В том случае когда $\{\varphi_v(t)\}\ (v=0,\ 1,\ 2,\dots)$ есть система тригонометрических функций порядок убывания левой части равен $(\lg n)^{-\alpha}$ *.

Следствие 2. Каким бы ни было p (1 $\leqslant p \leqslant \infty$), при любом $\alpha > 0$

для є-энтропии класса $K\Lambda_{\alpha}(L_{p}^{*(s)})$, справедливо $\lg I_{K\Lambda_{\alpha}(L_{p}^{*(s)})} \approx (1/\epsilon)^{1/\alpha}$.

Следствие 3. Каким бы ни было p ($1 \leqslant p \leqslant \infty$), для любых неотрицательных значений r и α ($0 < \alpha \leqslant 1$) порядок роста энтропи

 $l_{KW^{(r)}\Lambda^{(\alpha)}(L_p^{*(s)})}$ (s) при $\varepsilon \to \infty$ мажорируется величиной $\binom{1}{\varepsilon}^{r+\alpha}$ $\lg \sqrt[1]{\varepsilon}$ и не мень

ше, чем $\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\frac{s}{r+\alpha}}$ **. Таким образом, $\lg I_{KW^{(r)}\Lambda^{(\alpha)}(L_p^{*(s)})}$ (ε) $\sim \frac{s}{r+\alpha} \lg \frac{1}{\varepsilon}$.

Приведем еще одно предложение, дополняющее оценку III, 2 из работи

А. Н. Колмогорова (³).

Теорема 8. Пусть $\omega(t)$ — произвольный модуль непрерывности KC_s^{ω} — класс всех функций $f(t_1, \ldots, t_s), |t_{\nu}| \leq 1$, для которых $|f(t_1, \ldots, t_s)| \leq K$, $\sup_{\nu} \sup_{|h| \leq t} |f(t_1, \ldots, t_{\nu-1}, t_{\nu} - h, t_{\nu+1}, \ldots, t_s) - f(t_1, \ldots, t_s) \leq \omega(t)$.

Tогда, если функция $t=\Omega(\varepsilon)$, обратная к функции $\varepsilon=\omega(t)$, таково

$$\textit{umo} \ \Omega\left(2\varepsilon\right) \thickapprox \Omega\left(\varepsilon\right), \ \textit{mo} \quad I_{\mathit{KC}^{\omega}_{r}}\left(\varepsilon\right) \thickapprox \left\{\frac{1}{\Omega\left(\varepsilon\right)}\right\}^{s}.$$

Днепропетровский государственный университет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило 2 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. Bourbaki, Elements de Mathématiques, 1- partie, livrere IV, ch. V, 195 ² S. N. Bernstein, C. R., 206, 1520 (1938); С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1932. АН СССР, 1954, стр. 292. ³ А. Н. Қолмогоров, ДАН, 108, № 3, 385 (1956) ⁴ А. Н. Колмогоров, ДАН, 120, № 2, 239 (1958). ⁵ С. М. Никольски Приближение многочлена, функций действительного переменного, Математика в ССС за 30 лет, М. Л., 1948. ⁶ А. N. Коl mogorov, Ann. Math., 37, № 1 (1936) ⁷ W. Rudin, Duke Math. J., 19, 1 (1952). ⁸ L. Pontryagin, L. Schnire mann, Ann. Math., 33, 156 (1932). ⁹ А. Г. Витушкин, ДАН, 117, № 5, 745 (1957) ¹⁰ С. Н. Бернштейн, Экстремальные свойства полиномов, 1937.

 $I_{KW}^{(r)}\Lambda^{(\alpha)}(L_{\infty}^{(s)})$ (ϵ) \sim $\left(1/\epsilon\right)^{r+\alpha}$, не содержащую множителя $\log (1/\epsilon)$. Результат А. Н. Ко могорова показывает, что в этом случае неравенство (3) для тригонометрическ системы обращается в равенство в смысле слабой эквивалентности.

^{*} Аналогичные неравенства имеют место и для некоторых других конкретне классов функций. В связи с этим см. работы А. Н. Колмогорова (6) и В. Рудина (7 ** При $p=\infty$, $0<\alpha<1$ А. Н. Колмогоров (3) получил оцен

М. И. ГРАБАРЬ

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ТОЛЬКО ВРЕМЕНЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 4 III 1959)

Настоящая заметка является непосредственным развитием заметки (1), означения и результаты которой используются. Рассматриваются две намические системы $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_\tau\}$, расположенные в компакте R и разнающиеся только временем. Замена времени при переходе от системы $\}$ к системе $\{\widetilde{S}_\tau\}$ дается формулой

$$d\tau = F(S_t x) dt$$
,

F(x) — вещественная непрерывная и положительная функция точки $x \in R$. Пусть m — неразложимая инвариантная и нормированная мера в систе- $\{S_t\}$. Тогда соотношение

$$d\widetilde{m} = F(x) dm$$

ределяет аналогичную меру \widetilde{m} в системе $\{\widetilde{\mathcal{S}}_{ au}\}$, если функция $F\left(x
ight)$ норрована условием

$$\int_{D} F(x) dm = 1. \tag{1}$$

Изучается вопрос о метрическом изоморфизме систем $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{ au}\}$ с меми m и \widetilde{m} .

В соответствии с (1) положим $F^*(x) = F(x) - 1$ и рассмотрим функцию

$$\rho(t) = \int_{R} F^*(S_t x) \cdot F^*(x) dm.$$
 (2)

нкция (2) является положительно-определенной и потому допускает дставление

$$\rho(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi t} d\omega(\xi), \tag{3}$$

 $\omega(\xi)$ — неубывающая непрерывная слева ограниченная функция, одночно определяемая функцией $\rho(t)$ при условии, что $\omega(-\infty)=0$. Как было показано в $(^1)$, сходимость интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw(\xi)}{\xi^2} \tag{4}$$

чет за собой изоморфизм систем $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{ au}\}$. Цель настоящей заметки— вать некоторые другие, более простые, признаки изоморфизма этих гем.

Наряду с функцией (2) введем в рассмотрение еще две функции:

$$r(t) = \int_{0}^{t} \rho(\vartheta) d\vartheta,$$

$$I(\lambda) = \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} \rho(t) dt, \ \lambda > 0,$$

и докажем следующие три предложения.

 Π емма 1. Сходимость интеграла (4) равносильна условию $I(\lambda)=O($ Доказательство. Поскольку функция (2) вещественна, из (3) в текает, что

$$\rho(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos \xi t \, d\omega(\xi).$$

Тогда

$$I(\lambda) = \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \cos \xi t \, d\omega (\xi) \right) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} \cos \xi t \, dt \right) d\omega (\xi) = \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega (\xi)}{\lambda^{2} + \xi^{2}}$$

Если $I(\lambda)=O(\lambda)$, то из (8) следует, что $\int\limits_{\lambda^2+\xi^2}^{\infty}$ ограничен при λ \to

 \mathbb{C} другой стороны, $\lim_{\lambda \to 0} \frac{1}{\lambda^2 + \xi^2} = \frac{1}{\xi^2}$ при $\xi \neq 0$, а так как $\omega(\xi)$ непрерын в нуле (это вытекает из (1)), то последовательность функций $\frac{1}{\lambda^2 + \xi^2}$ с

дится к функции $\frac{1}{\epsilon^2}$ почти всюду в смысле меры $d\omega(\xi)$. На основан

леммы Фату заключаем, что $\int\limits_{-\xi^2}^{\infty} \frac{d\omega\left(\xi\right)}{\xi^2} < \infty$.

Наоборот, если сходится интеграл (4), то, по теореме Лебега о мах рантной сходимости под знаком интеграла, находим из (8)

$$\lim_{\lambda \to 0} \frac{I(\lambda)}{\lambda} = \lim_{\lambda \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega(\xi)}{\lambda^2 + \xi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega(\xi)}{\xi^2},$$

и, следовательно, $I(\lambda) = O(\lambda)$.

Лемма 2. Сходимость интеграла (4) равносильна ограниченнос интеграла

$$\int_{0}^{\tau} r(t) dt \quad npu \ \tau \geqslant 0.$$

Доказательство. Пусть интеграл (9) ограничен при $au \geqslant 0$. По

жем, что в этом случае функция (6) удовлетворяет условию $I(\lambda) = O$ Прежде всего заметим, что из (2) следует $|\rho(t)| \leqslant \rho(0)$, а из (5) $t \geqslant 0$ вытекают неравенства

$$|r(t)| \leqslant t\rho(0), \quad \left| \int_{0}^{\overline{z}} r(t) \, dt \right| \leqslant \frac{\rho(0)}{2} \tau^{2}.$$

Поэтому при $\lambda > 0$

$$\lim_{t \to +\infty} e^{-\lambda t} r(t) = \lim_{\tau \to +\infty} e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} r(t) dt = 0.$$

Далее, интегрируя и принимая во внимание (10), получаем

$$\frac{I(\lambda)}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} \rho(t) dt = \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda t} r(t) \Big|_{0}^{\infty} + \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} r(t) dt =$$

$$= e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} r(t) dt \Big|_{0}^{\infty} + \lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} r(t) dt d\tau = \lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} r(t) dt d\tau,$$

ткуда

$$\frac{I(\lambda)}{\lambda} \Big| \leqslant \lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} \left| \int_{0}^{\tau} r(t) dt \right| d\tau \leqslant \sup_{\tau > 0} \left| \int_{0}^{\tau} r(t) dt \right| \cdot \lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} d\tau = \sup_{\tau > 0} \left| \int_{0}^{\tau} r(t) dt \right|.$$

Таким образом, д́ей́ствительно, $I(\lambda) \doteq O(\lambda)$, а это означает, в силу меммы 1, сходимость интеграла (4).

Пусть теперь интеграл (4) сходится. Из (7) находим

$$r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \xi t}{\xi} d\omega(\xi), \quad \int_{0}^{\tau} r(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos \xi \tau}{\xi^{2}} d\omega(\xi). \tag{11}$$

Тоэтому

$$\left|\int_{0}^{\tau} r(t) dt\right| \leqslant 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega(\xi)}{\xi^{2}}.$$

Темма доказана.

 Π емма 3. Если система $\{S_t\}$ есть перемешивание в узком смысле см. $(^2)$), то сходимость интеграла (4) равносильна сходимости интеграла

$$\int_{0}^{\infty} r(t) dt. \tag{12}$$

Доказательство. Покажем сначала, что сходимость интеграла 4) влечет за собой сходимость интеграла (12).

Рассмотрим в пространстве $L_m^2(R)$ комплексных функций f(x) с интегрируемым по мере m квадратом модуля и обычным определением скалярного произведения (f,g) однопараметрическую группу $\{U_t\}$ унитарных операторов, определяемую динамической системой $\{S_t\}$ по известной формуле

$$U_t f(x) = f(S_t x).$$

Пусть $E(\xi)$ — спектральная функция группы $\{U_t\}$. В $(^1)$ было показано, ито сходимость интеграла (4) влечет за собой существование вещетвенной функции $\Phi\in L^2_m(R)$, ортогональной подпространству констант попределяемой операторным интегралом

$$\Phi = \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE(\xi) F^*}{\xi} \,. \tag{13}$$

 Λ_3 (13), используя вещественность Φ , находим

$$(\Phi, \Phi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega(\xi)}{\xi^2}, \quad (U_{\tau}\Phi, \Phi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos \xi \tau}{\xi^2} d\omega(\xi).$$

Принимая во внимание (11), имеем

$$\int_{0}^{\tau} r(t) dt = (\Phi, \Phi) - (U_{\tau}\Phi, \Phi).$$

С другой стороны, поскольку система $\{S_t\}$ есть перемешивание в узкосмысле, $\lim_{\tau \to \infty} (U_{\tau}\Phi, \Phi) = (\Phi, 1) \cdot (1, \Phi) = 0$. Таким образом, интеграл (1 сходится, причем

$$\int_{0}^{\infty} r(t) dt = (\Phi, \Phi).$$

Вторая часть утверждения леммы очевидным образом вытекает из лемы 2 без использования гипотезы перемешивания.

Леммы 1—3 позволяют сформулировать такие признаки изоморфизм

систем $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{\tau}\}$.

Tеорема 1. Eсли nри $\lambda > 0$

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} \rho(t) dt = O(\lambda),$$

то системы $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{\tau}\}$ изоморфны.

Теорема 2. Если интеграл (9) ограничен при $\tau \geqslant 0$, то систем $\{S_t\}$ и $\{\tilde{S_\tau}\}$ изоморфны. В частности, изоморфизм этих систем вытекаем из сходимости интеграла (12).

Наконец, укажем еще один признак изоморфизма.

Теорема 3. Если $\int_{0}^{\infty} \rho(t) dt = 0$ и $\int_{0}^{\tau} t \rho(t) dt$ ограничен при $\tau \geqslant 0$, т

cистемы $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{\tau}\}$ изоморфны.

Доказательство. Первое условие теоремы означает, что I(0)=0 Поэтому

$$\left|\frac{I(\lambda)}{\lambda}\right| \leqslant \sup_{\lambda>0} |I'(\lambda)|.$$

С другой стороны, из (6) находим

$$I'(\lambda) = -\int_{0}^{\infty} e^{-\lambda t} t \rho(t) dt = -e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} t \rho(t) dt \Big|_{0}^{\infty} -\lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} t \rho(t) dt d\tau =$$

$$= -\lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} \int_{0}^{\tau} t \rho(t) dt d\tau,$$

откуда

$$\sup_{\lambda>0} |I'(\lambda)| \leqslant \sup_{\tau\geqslant 0} \left| \int_{0}^{\tau} t\rho(t) dt \right| \cdot \lambda \int_{0}^{\infty} e^{-\lambda \tau} d\tau = \sup_{\tau\geqslant 0} \left| \int_{0}^{\tau} t\rho(t) dt \right|.$$

Таким образом, $I(\lambda)=O(\lambda)$ и по теореме 1 системы $\{S_t\}$ и $\{\widetilde{S}_{ au}\}$ изоморфны.

Московский авиационный технологический институт

Поступило 2 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Грабарь, ДАН, **109**, № 3 (1956). ² В. А. Рохлин, Усп. матем. наук **4**, в. 2 (1949).

MATEMATUKA

д. п. желобенко

ЛИНЕЙНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 30 І 1959)

По известной теореме Г. Вейля (1) всякое конечномерное представление уппы Лоренца вполне приводимо *. Для бесконечномерных представлей это неверно. В заметке (3) указана модель широкого класса предавлений, которые, как правило, не являются вполне приводимыми. менно, в конструкции каждого представления из этого класса испольется произвольная однопараметрическая группа $A_{t_1+t_2} = A_{t_1}A_{t_2}$ операторов в банаховом пространстве, и представление разложимо только в том учае, когда операторы A_t допускают спектральное разложение. Уканной моделью, однако, не исчерпываются все (непрерывные) представленя группы Лоренца, что происходит и вследствие наличия счетного числа собых точек» в совокупности характеров этой группы (4).

В настоящей заметке дается описание всех (с точностью до эквивалентести) представлений группы Лоренца конечного ранга (т. е. непременых представлений в банаховых пространствах, состоящих из конечного исла неприводимых компонент). Мы опускаем возможные обобщения на сучай бесконечного ранга, имея целью выяснение алгебраической структры представлений в окрестности особой точки. В дальнейшем будут

пользоваться результаты и обозначения статей $({}^2,{}^4)$.

1. Основная теорема. Представление γ называется зацепленем представлений γ_1 и γ_2 , если γ содержит инвариантную часть γ_2 , в фактор-пространстве индуцировано представление γ_1 : $\gamma = \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$. сли γ эквивалентно прямой сумме $\gamma_1 \dotplus \gamma_2$, то оно называется разлочимым.

Представление γ мы называем представлением конечного анга, если оно имеет вид конечной цепочки $\gamma_1 \to \gamma_2 \to \ldots \to \gamma_n$, все омпоненты γ_k которой — неприводимые представления. Если при этом реди γ_k различными являются только $\gamma_p, \gamma_q, \ldots, \gamma_s$, будем говорить, что γ_p ть представление типа $\{\gamma_p, \gamma_q, \ldots, \gamma_s\}$.

Примером неразложимой цепочки является элементарное представлене \mathscr{E}_{X} при $\chi=(m,-il),\ l=|m|+2n$ (именно, $\mathscr{E}_{\mathsf{X}}=\mathfrak{S}_{\widetilde{\mathsf{Y}}}\to \mathcal{S}_{\mathsf{X}},$ где

=+(l,-im)).

— ___(r, tm)).
Теорема 1. а) Два неприводимых представления группы Лоренца руут соединяться в неразложимую цепочку только в двух случаях: либо года они эквивалентны, либо когда одно из них есть спинорное предпавление S_x, а второе — соответствующее ему особое представление S_x.

Всякое представление конечного ранга распадается в прямую сумму редставлений типа $\{\mathfrak{S}_{\mathsf{x}}\}$ (т. е. зацеплений вида $\gamma \to \gamma \to \ldots \to \gamma$ с иксированной неприводимой компонентой $\gamma = \mathfrak{S}_{\widetilde{\mathsf{x}}}$) и представлений ипа $\{\mathfrak{S}_{\widetilde{\mathsf{x}}}, \mathsf{S}_{\mathsf{x}}\}$.

^{*} Имеет место и несколько более общее утверждение: если сужение представления γ максимальную компактную подгруппу содержиг только конечное число различных едставлений этой подгруппы, то γ вполне приводимо.

б) Поставим в соответствие каждому характеру у формальное (с конечное) кольцо E_{x} следующим образом: E_{x} есть кольцо с одной образ ϵ щей ϵ , если характер χ неособый; E_χ в случае особого χ имеет чети образующие: e_{11} , e_{10} , e_{01} , ε_{11} (положим для симметрии записи так $e_{00} = 1 - e_{11}$) с законом умножения:

$$e_{11}^2 = e_{11}, \quad e_{01}e_{11} = e_{00}e_{01} = e_{01}, \quad \varepsilon_{11}e_{11} = e_{11}\varepsilon_{11} = \varepsilon_{11},$$

 $(e_{00}^2 = e_{00}), \quad e_{10}e_{00} = e_{11}e_{10} = e_{10}$

(остальные произведения равны нулю) *.

Между конечномерными представлениями кольца E_{x} и представления группы Лоренца типа $\{\mathfrak{S}_{\chi}\}$ (или типа $\{\mathfrak{S}_{\widetilde{\chi}},\ S_{\chi}\}$, если χ особый) суп ствиет взаимно-однозначное соответствие.

Кольцо E_{x} отражает локальную структуру группового кольца в окр стности характера х. Это следует из теоремы Палея — Винера для ко.

ца $X^{(4)}$.

Доказательство теоремы 1 использует обычный прием, примененн при нахождении всех представлений того или иного класса: в группов кольце X (или в некотором его расширении) отыскивается подколь с возможно более простой структурой, обладающее тем же, что и

запасом представлений данного класса, Подкольцо с инволюцией Y кольца X назовем индикатором пре ставления γ , если по своему сужению на подкольцо Y это представлен восстанавливается с точностью до эквивалентности. Для того чтобы по кольцо Y было индикатором представления γ , действующего в простра стве R, достаточно выполнения следующих условий: а) в X существу оператор параллельного проектирования $x \longrightarrow ex$ такой, что $Y = eXe^*$ (де ствие оператора e^* справа на элемент x означает, по определению, от рацию $x \to (ex^*)^*$; б) линейная оболочка векторов вида $T_{xe^*\xi}$ (x пробегает. ξ пробегает R) плотна в R, и линейная оболочка векторов вида \hat{T}_{x_0} $(\varphi \in R')$ плотна в R'. Так, представление типа $\{\mathfrak{S}_{m,\varrho_0}\}$ обладает индикат ром, изоморфным некоторому подкольцу кольца всех целых функций xкомплексного переменного ρ с одной образующей $\epsilon(\rho) = \rho - \rho_0$ (коль $E_{m_0\rho_0}$ в условиях теоремы с определенной топологией).

 \hat{Z} . Конечномерные представления колец E_{x} .

а) χ неособый. Произвольное представление кольца E_{χ} определяет отображением образующей в в некоторый нульстепенный оператор; о распадается в прямую сумму циклических, каждое из которых задает числом N (размерностью пространства):

$$\varepsilon \to J_N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

б) у особый. Всякое представление подкольца, порожденного подс стемой $\{e_{ij}\},\ e_{ij} \to \mathcal{C}_{ij},\$ также распадается на циклические, которые быва четырех типов:

$$A: x_1 \rightarrow y_1 \rightarrow \ldots \rightarrow x_N \rightarrow y_N.$$
 $B: y_0 \rightarrow x_1 \rightarrow y_1 \rightarrow x_2 \rightarrow \ldots \rightarrow y_{N-1} \rightarrow x_N.$

 $A': y_1 \to \ldots \to x_N \to y_N. \quad B': x_1 \to y_1 \to x_2 \to \ldots \to y_{N-1} \to x_N.$ (Схематическая запись: цепочки состоят из базисных векторов, на ко рых операторы \mathcal{C}_{ij} определены так: $\mathcal{C}_{11}x_k=x_k$, $\mathcal{C}_{00}y_k=y_k$, $\mathcal{C}_{10}y_k=x_k$ $\mathcal{E}_{01}x_k = y_k, \ \mathcal{E}_{10}y_N = \mathcal{E}_{01}x_N = 0.$

^{*} Подсистема $\{e_{ij}\},\ i,\ j=0,\ 1,\$ отличается от системы матричных единиц для GLтем, что не выполняются условия $e_{10}e_{01}=e_{11},\ e_{01}e_{10}=e_{00}.$ 936

Представление подкольца однозначно расширяется до представления сего кольца E_χ , если определить отображение $\epsilon_{\rm cl} \to J$. Для этого обознамим через P линейную оболочку всех начальных векторов цепочек типа A B^\prime , а через Q — линейную оболочку всех конечных векторов цепочек ипа B и B'. Оператор J есть произвольный оператор, отличный от пуля олько на векторах из P с областью значений Q и нульстепенный в подространстве $P \cap Q$. Подпространство $P \cap Q$ содержит цепочки (2), сотоящие только из одного элемента x; оператор J в этом пространстве аспадается на циклические компоненты, которые мы выделим как зацепения типа С:

$$C: x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow \ldots \rightarrow x_N, \quad Jx_k = x_{k+1}, \quad Jx_N = 0.$$
 (2')

Представление всего кольца E_{χ} , вообще говоря, на циклические не аспадается. Заметим, что различные циклические компоненты связаны некотором смысле «слабо»: возможны только переходы из P в Q. Неколько особняком стоят цепочки типа B': оператор J может переводить ервый вектор в последний вектор тойже цепочки (см. также формулу (9)).

3. Конструкция представлений группы Лоренца. Для

окращения записи введем обозначения:

 U_a — оператор перехода от $\varphi(u)$ к $\varphi(ua)$; τ_a — оператор умножения на рункцию $au_a\left(u
ight)=arepsilon_{22}\left(u,\,a
ight)$, где матрица $arepsilon\left(u,\,a
ight)$ определяется из уравнения $a = \varepsilon \zeta v$.

При фиксированном $\chi=(m,-il),\ l=|m|+2n$:

$$\widetilde{\chi} = (-l, im), \quad H_1 = H_+^n, \quad H_2 = H_-^n, \quad \text{если } m \geqslant 0,$$
 $\widetilde{\chi} = (l, -im), \quad H_1 = H_-^n, \quad H_2 = H_+^n, \quad \text{если } m < 0,$

В статье (4) утверждается, что $H_1V_a^{\widetilde{\chi}}=V_a^{-\chi}H_1$, $H_2V_a^{\chi}=V_a^{\widetilde{\chi}}H_2$. Напомим также, что $L_2^{(m)}[R_N]$ означает банахово пространство, состоящее из ектор-функций $\varphi(u)$ со значениями из N-мерного эвклидова пространтва R_N , для которых $|arphi|^2=\int |arphi(u)|^2\,du<\infty$, $arphi(\gamma u)=e^{im\omega}\,arphi(u);$ подпротранство в $L_2^{(m)}[R_1]$ однородных полиномов от $u_{ij},\ i,\ j=1,2,$ степени днородности l-1 обозначим $\mathfrak{N}^{(m,\ l)}$.

Модель для циклических представлений типа $\{\mathfrak{S}_{m
ho}\}$ ((m,
ho) — неособый

арактер) следует из конструкции статьи (3):

$$R = L_{2}^{(m)}[R_{N}], \quad T_{a} = \exp\left[\tau_{a}\left(i\rho + J_{N} - 2\right)\right]U_{a} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \dots 0 & 0 \\ \tau_{a} & 1 & 0 \dots 0 & 0 \\ \frac{\tau_{a}^{2}}{2} & \tau_{a} & 1 \dots 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\tau_{a}^{N-1}}{(N-1)!} \frac{\tau_{a}^{N-2}}{(N-2)!} \dots & \tau_{a} & 1 \end{bmatrix} V_{a}^{(m, \rho)};$$

$$(3)$$

хема зацепления $\gamma \to \gamma \to \ldots \to \gamma$ ($\gamma = \mathfrak{S}_{m_0}$). Перейдем к случаю особого характера. Фиксируем $\chi = (m, -il)$, = |m| + 2n, n — целое положительное. Опишем вначале циклические редставления, отвечающие цепочкам (2) ($\epsilon_{11} \rightarrow 0$) и (2') ($e_{ij} \rightarrow 0$, кроме e_{11}); бщий результат сформулируем далее в виде теоремы.

A:
$$R_A = L_2^{(m)}[R_N], \quad T_a = \exp[\tau_a(i\rho + J_N - 2)]U_a;$$
 (4)

$$A': R_{A'} = \mathfrak{R}^{(m, l)} + L_2^{(m)}[R_{N-1}], \quad T_a = T_a^{(A)};$$
 (5)

B:
$$R_B = L_2^{(-m)}[R_N], \quad T_a = \exp[\tau_a(-i\rho + J_N - 2)]U_a;$$
 (6)

937

B':
$$R_{B'} = L_2^{(\widetilde{m})}[R_1] + L_2^{(-m)}[R_{N-1}], \quad T_a = (H_1^{-1}\widetilde{P})T_a^{(B)}(H_1\widetilde{P});$$
 (
$$C: R_C = L_2^{(\widetilde{m})}[R_N], \quad T_a = \exp\left[\tau_a(i\widetilde{\rho} + J_N - 2)\right]U_a.$$
 (

В формуле (7) \widetilde{P} есть оператор, проектирующий в $R_{B'}$ на $L_2^{(\widetilde{m})}$ [R оператор H_1^{-1} входит условно: при вычислении экспоненты следу $H_1^{-1}\widetilde{P}V_a^{-\chi}H_1$ заменить на \widetilde{V}_a^{χ} *. Схемы зацепления получаются из цепоче (2), (2'), если в них заменить x_k на $\mathfrak{S}_{\widetilde{\chi}}$, а y_k — на S_{χ} ; например, д. типа $A\colon 0\to c\to 0\to c\to \ldots\to \ldots\to 0\to c$, где $0=\mathfrak{S}_{\widetilde{\chi}}$, $c=S_{\chi}$.

Теорема 2. Всякое представление типа $\{\mathfrak{S}_{\widetilde{\chi}}, \tilde{S}_{\chi}\}$ есть зацеплень конечного числа циклических компонент, определенных формулами (4)—(8 Оно реализуется в соответствующем пространстве вектор-функций в группе \mathfrak{U} — прямой сумме пространств $R_{\alpha}, \alpha = A, A', ..., C$. Если нумерьщия векторных индексов в этой прямой сумме имеет вид 1, 2, ..., k $k_1 + 1, ..., k_{\alpha}; k_{\alpha+1}, ..., k_n$, то оператор представления записывается виде матрицы с диагональными блоками $T_{\alpha}^{(\alpha)};$ среди остальных ее эл ментов отличны от нуля только элементы вида $M_{k_{\alpha}, k_{\beta}+1} = c_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}^{\bullet}\tau_{\alpha}e^{-2\tau_{\alpha}}U_{\alpha\beta}$ причем

$$Q_{CA} = H_2 e^{i\tau_a \rho}, \quad Q_{CB'} = e^{i\tau_a \widetilde{\rho}},$$
 $Q_{BA} = Q_{B'A} = H_1 Q_{CA}, \quad Q_{BB'} = Q_{B'B'} = H_1 Q_{CB'}$

(остальные $Q_{\alpha\beta}=0$) и константы $c_{\alpha\beta}$ произвольны.

Приведем для примера более детальную запись всех возможных за цеплений вида $0 \rightarrow c \rightarrow 0$ (пусть для определенности $m \geqslant 0$):

$$T_{a}\begin{pmatrix} \varphi_{1}\left(u\right)\\ \varphi_{2}\left(u\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-m\tau_{a}} & 0\\ \left[c_{1}\tau_{a}H_{+}^{n} + c_{2}H_{+}^{n}\tau_{a}\right]e^{-m\tau_{a}} & e^{-l\tau_{a}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{1}\left(u\overline{a}\right)\\ \varphi_{2}\left(u\overline{a}\right) \end{pmatrix}, \quad \varphi_{1} \in L_{2}^{\left(-l\right)}\left(\mathfrak{U}\right), \quad \varphi_{2} \in L_{2}^{\left(-m\right)}\left(\mathfrak{U}\right).$$

Два представления γ , γ' такого вида с различными параметрами (c_1 , c_2 эквиваленты только в том случае, когда $c_1=\lambda c_1'$; $c_2=\lambda c_2'$. То же представление, реализованное на функциях от z, имеет вид

име, реализованное на функциях от
$$z$$
, имеет вид $T_a \varphi(z) = (\beta z + \delta)^{n_1-1} \cdot \left(\frac{(\beta z + \delta)^{n_1-1}}{W(\beta z + \delta)^{n_1-1}} \frac{0}{(\beta z + \delta)^{-n_1-1}} \right) \varphi\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\beta z + \delta} \right),$ $\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}, \quad W = c_1 \ln |\beta z + \delta| \left(\frac{\partial}{\partial \overline{z}} \right)^{n_2} + c_2 \left(\frac{\partial}{\partial \overline{z}} \right)^{n_2} \ln |\beta z + \delta|,$ $n_1 = \frac{1}{2} (l + m), \quad n_2 = \frac{1}{2} (l - m),$

причем $\varphi_1 \in L_2^{(im)}(Z) / \mathfrak{N}_z^{(m,\,l)}$, $\varphi_2 \in L_2^{(il)}(Z)$ и оператор T_a определен на линейной оболочке векторов канонического базиса.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

938

Поступило 28 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Вейль, Усп. матем. наук, 4, 215 (1938). ² М. А. Наймарк, ДАН, **97**, № (1954) ³ Д. П. Желобенко, ДАН, **121**, № 4 (1958). ⁴ Д. П. Желобенко ДАН, **126**, № 3 (1959).

^{*} Очевидно, представление A' есть инвариангная часть представления типа аналогично, B' может быть реализовано как инвариантная часть цепочки типа B; однаг мы выбираем иную модель — с целью избежать использования операторов, обратных дифференциальным (H_1, H_2) в условиях теоремы 2. От этого формулы выигрываю в простоте, но операторы представления перестают быть непрерывными, однако ого эквиваленты непрерывными.

А. Ф. ЛЕОНТЬЕВ

О ПОЛНОТЕ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ПОЛИНОМОВ В ОБЛАСТЯХ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 9 III 1959)

Пусть К — ограниченный континуум, содержащий более одной точки; $_{\infty}$ — та из смежных с ним областей, которой принадлежит точка $z=\infty$; $=\Phi\left(z
ight)=z+lpha_{0}+rac{lpha_{-1}}{z}+\ldots$ — функция, конформно отображающая G_{∞} внешность круга Γ с центром в точке w=0, причем

$$\Phi(\infty) = \infty$$
, $\lim_{z \to \infty} \frac{\Phi(z)}{z} = 1$.

Радиус круга Г обозначим через р. Имеем

$$[\Phi(z)]^n = z^n + \alpha_{n-1}^{(n)} z^{n-1} + \ldots + \alpha_0^{(n)} + \frac{\alpha_{-1}^{(n)}}{z} + \ldots = \Phi_n(z) + \frac{\alpha_{-1}^{(n)}}{z} + \ldots$$

Многочлены $\Phi_n(z)$ (n=0,1,2,...) называются многочленами Фабера, рожденными континуумом K. Они имеют (см. $(^1)$, стр. 421) производяую функцию

$$\frac{\psi'(w)}{\psi(w)-z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi_n(z)}{w^{n+1}},\tag{1}$$

 $\mathbf{e} \; \psi(w) = \Phi^{-1}(w)$ — функция, обратная функции $w = \Phi(z)$. Пусть C_R раз окружности $|w|=R>\rho$ при отображении $z=\psi(w)$. Когда z лежит утри C_R , а $|w|>R+\varepsilon$, $\varepsilon>0$, то ряд (1) сходится равномерно.

Обозначим через $\{\lambda_n\}$ последовательность целых положительных чисел

плотностью
$$\tau$$
: $\lim_{n\to\infty} \frac{n}{\lambda_n} = \tau < 1$.

плотностью τ : $\lim_{n\to\infty}\frac{n}{\lambda_n}=\tau<1$. Прежде всего рассмотрим вопрос о полноте системы полиномов $D_{\lambda_n}(z)$ }. Пусть L_1 — кривая в плоскости w, идущая от окружности Γ ∞ , и L_2 — кривая, получающаяся из L_1 путем поворота последней воуг начала w=0 на некоторый угол arphi. Область, ограниченную кривыми , L_2 и дугой окружности Γ , будем называть криволинейным углом расора ф.

T е о р е м а 1. Eсли $\lim_{n o \infty} \frac{n}{\lambda_n} = au < 1$, то система полиномов Фабера $O_{\lambda_n}(z)$ полна в области $D \subset G_{\infty}$, которая при отображении $w = \Phi(z)$

реходит в криволинейный угол Е раствора $2\pi au$.

При этом систему функций мы называем полной в области D, если обую функцию, аналитическую в $\it D$, можно на каждом ограниченном мкнутом множестве $F \subset D$ сколь угодно хорошо аппроксимировать кочными линейными комбинациями функций рассматриваемой системы.

Для доказательства достаточно показать (см. $(^2)$, стр. 276), что, каков ни был замкнутый спрямляемый контур $C \subset D$ и функция $\gamma(z)$, одно-

значная и аналитическая на C и вне C, причем $\gamma(\infty)=0$, из равен

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{C} \gamma(z) \, \Phi_{\lambda_n}(z) \, dz = 0 \quad (n = 1, 2, \dots)$$

следует $\gamma(z) \equiv 0$.

Итак, пусть имеют место равенства (2). Рассмотрим функцию

$$F(w) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C} \frac{\psi'(w)}{\psi(w) - z} \gamma(z) dz.$$

Контуру C в плоскости z соответствует в силу отображения $z=\psi$ некоторый замкнутый контур $L\subset E$ в плоскости ω . Мы считаем, что в (3) лежит вне L и вне Γ . Функция $F(\omega)$, как видно из (3), регуляр вне L и вне Γ . При больших $|\omega|$, в силу (1) и (2), имеем

$$F(w) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_k}{w^{\mu_k + 1}},$$

где $\{\mu_k\} = \{k\} - \{\lambda_k\}$. Последовательность $\{\mu_k\}$ имеет плотность

$$\sigma = \lim_{k \to \infty} \frac{k}{\mu_k} = 1 - \tau.$$

Функция F(w), будучи регулярной вне Γ и вне L, регулярна в кривол нейном угле раствора $> 2\pi - 2\pi\tau = 2\pi\sigma$. Отсюда, по теореме Полиа (ст например, (3), стр. 167), следует, что функция F(w) регулярна всю вне Γ . Пусть C_1 — замкнутый контур из области D, содержащий внут себя контур C, и L_1 — контур, соответствующий C_1 при отображен $w = \Phi(z)$. Положим

$$A(w) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1} \frac{\psi'(w)}{\psi(w) - z} \gamma(z) dz,$$

где w лежит в кольце между контурами L и L_1 . Подынтегральная функц как функция переменного z регулярна на C_1 и вне C_1 и имеет в беси печности нуль по крайней мере второго порядка (напомним, что $\gamma(\infty) = 0$ Поэтому $A(w) \equiv 0$. С другой стороны интеграл A(w) равен интегра по контуру C плюс вычет в точке $z = \psi(w)$:

$$A(w) = F(w) - \psi'(w) \gamma [\psi(w)].$$

Следовательно.

$$F(w) - \phi'(w) \gamma [\phi(w)] = 0,$$

откуда

$$\gamma \left[\psi \left(\omega \right) \right] = \frac{F\left(w \right)}{\psi'\left(w \right)}.$$

Мы видим, что $\gamma(z)$ регулярна, в частности, внутри контура C. Т как она регулярна на C и вне C, причем $\gamma(\infty) = 0$, то $\gamma(z) \equiv 0$, что требовалось доказать.

Сходным путем исследуется вопрос о полноте лакунарной систе полиномов Якоби. Полином Якоби $P_n^{(\alpha,\beta)}(z)$, как известно, удовлетворуравнению

$$(1-z^2)y'' + [\beta - \alpha - (\alpha + \beta + 2)z]y' + n(n + \alpha + \beta + 1)y = 0,$$

 $\alpha > -1, \quad \beta > -1.$

олиномы Якоби при $\alpha=\beta=0$ превращаются в полиномы Лежандра, при $=\beta=-{}^1/_2$ — в полиномы Чебышева. Производящей функцией полино-нов Якоби служит функция ((4), стр. 66)

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n^{(\alpha, \beta)}(z) w^n = 2^{\alpha+\beta} \left(1 - 2zw + w^2\right)^{-1/2} \left[1 - w + \left(1 - 2zw + w^2\right)^{1/2}\right]^{-\alpha} \times \left[1 + w + \left(1 - 2zw + w^2\right)^{1/2}\right]^{-\beta} = \omega(z, w).$$
(5)

Теорема 2. Если $\lim_{n\to\infty}\frac{n}{\lambda_n}=\tau$, то система полиномов Якоби $\{P_{\lambda_n}^{(\alpha,\beta)}(z)\}$ полна в области D, не содержащей отрезка [-1,+1] действительной оси, которая при отображении внешности отрезка [-1,+1] плоскости \mathbb{Z} на внешность единичного круга \mathbb{Z} центром в начале плоскости \mathbb{Z} переходит в криволинейный угол раствора $2\pi\tau$.

Пусть C — замкнутый спрямляемый контур из области D и $\gamma(z)$ — функция, однозначна и аналитическая на C и вне C, причем $\gamma(\infty)=0$. Нам

Пусть L — контур плоскости w, который переходит в C при отобра-

надо показать, что из равенств

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \gamma(z) P_{\lambda_n}^{(\alpha, \beta)}(z) dz = 0 \quad (n = 1, 2, \dots)$$
 (6)

следует $\gamma(z) \equiv 0$. Допустим, что равенства (6) имеют место.

Рассмотрим функцию

$$F(w) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C} \gamma(z) \omega(z, w) dz.$$
 (7)

жении $z=\frac{1}{2}\left(w+\frac{1}{w}\right)$ внешности единичного круга на внешность отрезка [-1,+1], а L_1 — контур плоскости w, который переходит в C при отображении $z=\frac{1}{2}\left(w+\frac{1}{w}\right)$ внутренности единичного круга на внешность отрезка [-1,1]. Считаем, что в (7) точка w лежит вне L и вне L_1 . Для таких w функция F(w) аналитическая. В самом деле, у ядра w(z,w) особенность там, где $1-2zw+w^2=0$, т. е. в точке $z=\frac{1}{2}\left(w+\frac{1}{w}\right)$, и еще, возможно, там, где $1\pm w+(1-2zw+w^2)^{1/2}=0$, т. е. $\pm w=-zw$. Во втором случае, поскольку $z\pm 1$ (на контуре C не лежат точки $z=\pm 1$), находим w=0. Но при w=0 выражение $1\pm w+(1-2zw+w^2)^{1/2}=2\pm 0$. Следовательно, в интеграле (7) ядро может иметь особенность только гогда, когда $z=\frac{1}{2}\left(w+\frac{1}{w}\right)$. Поэтому в точках w, лежащих вне L и вне L_1 , функция E(w), действительно, аналитическая. Заметим, что L_1 получается из L в результате преобразования $u=1/\xi$. Контур $u=1/\xi$. Контур $u=1/\xi$ 0 отсекает на окружностях с центром в начале дуги раствора меньше $u=1/\xi$ 1 получается из $u=1/\xi$ 2. Поэтому можно сказать, что функция $u=1/\xi$ 3 отсекает относительно контура $u=1/\xi$ 4. Поэтому можно сказать, что функция $u=1/\xi$ 4 от функция $u=1/\xi$ 5 от функция в области, которая с каждой окружностью $u=1/\xi$ 6. Теперь отметим, что при малых $u=1/\xi$ 6, имеем

$$F(w) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k w^{\mu_k}, \quad \{\mu_k\} = \{k\} - \{\lambda_k\},$$

причем последовательность $\{\mu_k\}$ имеет плотность $\lim_{k\to\infty}\frac{k}{\mu_k}=\sigma=1-\tau$. Отсюда, по упоминавшейся выше теореме Полиа, заключаем, что функция F(w) регулярна всюду. При больших |w| ядро $\omega(z,w)$ ведет себя по

модулю как $O\left(\frac{1}{\mid w\mid^{1+\alpha}}\right)$ или $O\left(\frac{1}{\mid w\mid^{1+\beta}}\right)$ и, значит, поскольку $1+\alpha>1+\beta>0$, оно стремится к нулю при $w\to\infty$. В силу этого и $F\left(w\right)-$ при $w\to\infty$. Следовательно, $F\left(w\right)\equiv0$. При малых $\mid w\mid$, в силу (5),

$$F_{\mathbf{i}}(w) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_{C} \gamma(z) P_{n}^{(\alpha, \beta)}(z) dz \right\} w^{n} \equiv 0,$$

откуда

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C}\gamma(z)P_{n}^{(\alpha,\beta)}(z)dz=0 \quad (n=0,1,2,\ldots).$$

Система всех полиномов полна во всей плоскости, в частности в с ласти D. Поэтому $\gamma(z) \equiv 0$, что и надо было доказать.

Поступило 2 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.И.Маркушевич, Теория аналитических функций, 1950. ² Б.Я.Леви Распределение корней целых функций, 1956. ³ А.Ф.Леонтьев, Тр. Матем. иним. В. А. Стеклова АН СССР, **39** (1951). ⁴ G.Szegö, Orthogonal Polynomials, **A** Math. Soc., Coll. Publ., **23**, 1939.

п. к. суетин

о многочленах ортогональных по площади

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 4 III 1959)

Пусть в конечной односвязной области G, ограниченной жордановой прямляемой кривой Γ , задана аналитическая функция $\gamma(z)$, непрерывная отличная от нуля в замкнутой области \overline{G} . Определим весовую функию $n(z) = |\gamma(z)|^2$ и построим систему многочленов $\{K_n(z)\}$, имеющих оложительный старший коэффициент и ортонормированных по площади бласти G с весом n(z), τ . e.

$$\iint_{G} K_{n}(z) \overline{K_{m}(z)} n(z) ds = \begin{cases} 1, & n = m, \\ 0, & n \neq m. \end{cases}$$

удем говорить, что кривая Γ имеет гладкость порядка p, если ункция, отображающая область G на внутренность единичного круга,

епрерывно дифференцируема в замкнутой области $ar{G}$ p раз.

T e o p e m a 1. Если функция γ (z) непрерывно дифференцируема в замнутой области G р раз и ее p-я производная $\gamma^{(p)}(z)$ удовлетворяет словию Липшица порядка α , а кривая Γ имеет гладкость порядка $\alpha+2$), то для всякого замкнутого множества F из области G сущетвует такая постоянная G(F), что при всех G0 и при всех G1 выполняется неравенство

$$|K_n(z)| \leqslant \frac{C(F)}{n^{p+\alpha}}$$
 (1)

Доказательство. Фиксируем точку $z_0 \in F \subset G$ и обозначим через $= \varphi(z)$ функцию, отображающую область G на внутренность единичного руга при условиях $\varphi(z_0) = 0$ и $\varphi'(z_0) > 0$. Рассмотрим задачу на экстреум интеграла

$$I(F) = \iint_{G} n(z) |F'(z)|^{2} ds$$
 (2)

гносительно всех функций F(z), аналитических в области G и нормирванных условиями $F(z_0)=0$ и $F'(z_0)=\lambda_0=\varphi'(z_0)/\gamma(z_0)$. Нетрудно оказать, что минимум интеграла (2) достигается единственной функцией $\frac{\partial}{\partial z}(z)=\varphi'(z)/\gamma(z)$ и этот минимум равен π . Далее, многочлен $P_n(z)$, для оторого

$$P'_{n}(z) = \lambda_{0} \sum_{k=0}^{n-1} \overline{K_{k}(z_{0})} K_{k}(z) \left| \sum_{k=0}^{n-1} |K_{k}(z_{0})|^{2}, \right|$$

еализует минимум интеграла (2) в классе всех многочленов степени n, довлетворяющих тем же условиям нормировки (1).

С другой стороны, используем способ, предложенный М. В. Келдышем

работе (²) и заключающийся в следующем. Имеем тождество

$$|F_{0}'(z)-P_{n}'(z)|^{2}=|P_{n}'(z)|^{2}-|F_{0}'(z)|^{2}+2\operatorname{Re}F_{0}'(z)\overline{[F_{0}'(z)-P_{n}'(z)]}.$$

Умножая его на n(z) и интегрируя, легко найдем, что интеграл последнего слагаемого равен нулю, и поэтому

$$\iint_{G} n(z) |F_{0}^{'}(z) - P_{n}^{'}(z)|^{2} ds = \iint_{G} n(z) |P_{n}^{'}(z)|^{2} ds - \iint_{G} n(z) |F_{0}^{'}(z)|^{2} ds.$$

Из эгого равенства видно, что многочлен $P_n(z)$ минимизирует не тол интеграл (2), но и интеграл, стоящий в левой части (3). Оценим з интеграл сверху. Так как функция $F_0(z)$ имеет p непрерывных произиных в замкнутой области и p-я производная удовлетворяет условию Лиица, то, используя прямые теоремы о порядке наилучшего приближе (3), найдем многочлен $T_{n-1}(z)$, приближающий функцию $F_0(z)$ в замкну области \overline{G} с точностью $(n-1)^{-p-\alpha}$. Увеличивая вдвое постоянную в оц ке наилучшего приближения, найдем многочлен $\widetilde{T}_{n-1}(z)$, нормировани условием $\widetilde{T}_{n-1}(z_0) = \lambda_0$, для которого выполняется неравенство

$$|F_0'(z) - \widetilde{T}_{n-1}(z)| \leq \frac{2C_1}{(n-1)^{p+\alpha}}.$$

Следовательно,

$$\iint_{G} n(z) |F_{0}'(z) - P_{n}'(z)|^{2} ds \leqslant \frac{C_{1}^{2}C_{2}}{(n-1)^{2p+2\alpha}}.$$

Рассмотрим постоянную C_1 . Она зависит от z_0 . Определим функц $w=\varphi_1(z)$, отображающую G на |w|<1 при условиях $\varphi_1(z_1)=0$ и $\varphi_1'(z_1)>0$ и пусть $z=\psi_1(w)$ есть обратная функция. Тогда функция $\zeta=\varphi_1(\varphi_1)=0$ отображает единичный круг в себя, причем точка $w_0=\varphi_1(z_0)$ переходи начало координат. Следовательно,

$$\varphi(z) = e^{i\theta} \frac{\varphi_1(z) - \varphi_1(z_0)}{1 - \varphi_1(z_0) \varphi(z)},$$

где $\theta = -$ arg $\varphi_{\mathbf{1}}'(z_0)$. Из этой формулы нетрудно получить неравенс

$$|\varphi^{(p+2)}(z)| \leqslant \frac{C_{p+2}}{\delta^{p+2}}, \quad z \in \overline{G}, \quad z_0 \in F \subset G,$$

где $\delta = \rho(F, \Gamma) > 0$ есть расстояние от замкнутого множества F до г ницы Γ . Отсюда следует, что для функций $F_0(z)$ при изменении z_0 существует общая постоянная, с которой p-е производные этих функцудовлетворяют условию Липшица порядка α . Далее, так как в оцент наилучшего приближения фигурирует только постоянная, участвуют в условии Липшица для последней производной, то в неравенстве постоянная C_1 может быть выбрана общей для всех $z_0 \in F$. Следователь учитывая (3), найдем

$$\pi \leqslant \iint_{G} n(z) |P'_{n}(z)|^{2} ds \leqslant \pi + \frac{C_{1}^{2}C_{2}}{(n-1)^{2p+2\alpha}}.$$

Подставляя вместо $P_{n}^{'}(z)$ его значение, получим

$$\frac{|\lambda_0|^2}{\sum_{k=0}^{n-1}|K_k(z_0)|^2} = \pi + O\left[\frac{C_1^2}{(n-1)^{2p+2\alpha}}\right],$$

откуда следует

$$\sum_{k=0}^{n-1} |K_k(z_0)|^2 = \frac{|\lambda_0|^2}{\pi} + O\left[\frac{|\lambda_0|^2 C_1^2}{(n-1)^{2p+2\alpha}}\right].$$

Вычитая это соотношение из аналогичного равенства для номера n извлекая квадратный корень, получим утверждение теоремы 1. Так как $=F_0(z_0)$, то постоянная в неравенстве (1) есть дробь, знаменатель торой есть расстояние $\delta=\rho(F,\Gamma)$ в степени (p+3).

Аналогично доказывается следующая теорема.

 \overline{G} , \overline{G} \overline{G}

$$|K_n(z)| \leqslant C_3(F) q^n$$
, $0 < q < 1$.

В теореме 2 постоянная $C_3(F)$ есть дробь, знаменатель которой есть сстояние $\delta = \rho(F, \Gamma)$ во второй степени.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю

ад. М. А. Лаврентьеву.

Уральский государственный педагогический институт им. А. С. Пушкина

Поступило 20 IX 1958

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Голузин, Геометрическая теория функций комплексного переменного, 52. ² М. В. Келдыш, Матем.сборн., 5 (47), № 2, 391 (1939). ³ С. Я. Альпер, в. АН СССР, сер. матем., 19, № 6, 423 (1955).

MATEMATH

ХОАНГ ТУЙ (HOĀNG TUY)

О СИММЕТРИИ КОНТИНГЕНЦИИ ГРАФИКА ИЗМЕРИМОЙ ФУНКЦ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 5 III 1959)

§ 1. Пусть f(x) — измеримая функция на $[0, 1]; \lambda, \theta$ — произвольчисла $(\theta > 0)$. Введем следующие обозначения:

$$E_{x}(\lambda, \theta) = \left\{ x' \colon 0 \leqslant x' \leqslant 1; \ \left| \frac{f(x') - f(x)}{x' - x} - \lambda \right| < \theta \right\} \quad (-\infty < \lambda < +\infty),$$

$$E_{x}(\infty, \theta) = \left\{ x' \colon 0 \leqslant x' \leqslant 1; \ \left| \frac{f(x') - f(x)}{x' - x} \right| > \theta \right\}.$$

Определение 1. Число λ называется правым (левым) α -суще венным производным числом от f(x) в точке x, если пра (левая) верхняя плотность в точке x множества $E(\lambda, \theta)$ стремится к г

делу, равному α , когда θ стремится к нулю. Очевидно, $0 \ll \alpha \ll 1$.

 α -существенное производное число при $\alpha=1$ называется также су ственным производным числом, а при $\alpha=0$ — несущественным произв ным числом (о структуре множества правых (левых) α -существен

производных чисел см. (3)).

В силу теоремы Данжуа — Юнга — Сакса (см., например, (¹), стр. \tilde{g} для любой конечной функции f(x) в любой точке x, кроме множем меры нуль, могут осуществляться лишь четыре возможности: 1) существ f'(x) ($\neq \infty$); 2) $\bar{f}^+(x) = f^-(x) \neq \infty$; $f^+(x) = -\infty$; $\bar{f}^-(x) = +\infty$; 3) $f^+(x) = \bar{f}^-(x) \neq \infty$; $\bar{f}^+(x) = +\infty$; $\bar{f}^-(x) = -\infty$; 4) $\bar{f}^+(x) = \bar{f}^-(x) = +\infty$.

В случае 1) контингенция графика функции состоит из единствен прямой (касательной) и потому симметрична относительно точки x.

В случаях 2) и 3) этой симметрии нет, но известно (см., например, стр. 423), что почти всюду на множестве, где имеется случай 2) или асимптотическая производная существует, поэтому, если исключесущественные» направления, т. е. направления, угловые коэффицие которых являются несущественными производными числами, то симмет контингенции в известном смысле сохраняется почти всюду. Та симметрию можно называть а с и м п т о т и ч е с к о й с и м м е т р и е й граф относительно рассматриваемой точки.

В случае 4) асимптотическая производная может существовать отсутствовать. Следующая теорема говорит о распределении производ чисел справа и слева от рассматриваемой точки в этом случае и пок вает, что даже если асимптотическая производная не существует, а птотическая симметрия в известном смысле сохраняется почти всюду.

Теорема 1. Пусть f(x) — функция, измеримая и конечная на лестве $A \subset [0,1]$. Существует множество $A' \subset A$, тех A' = mes A, то что, каковы ы ни были точка $x \in A'$, число λ и число α (0 $\ll \alpha \ll 1$), λ является правым (левым) α -существенным производным числом от 946

почке x, то λ является также левым (правым) α -существенным произ-

§ 2. Определение 2. Число λ назовем симметрическим ущественным производным Числом от f(x) в точке x, еслимметрическая верхняя плотность в точке x множества $E(\lambda,\theta)$ стремится

пределу, равному α , когда θ стремится к нулю.

По теореме Хинчина — Данжуа (см., например, (1), стр. 426) известно, о если в каждой точке x некоторого множества A измеримая функция x) не имеет асимптотической производной, то почти всюду на A как авая, так и левая верхняя плотность множества $E\left(\infty,\theta\right)$ равна 1,

ково бы ни было $\theta>0$. С другой стороны, А. Н. Колмогоров И. Я. Пламеннов дали пример (2) такой непрерывной функции, что чти всюду асимптотическая производная не существует, но симметриская верхняя плотность множества $E\left(\infty,\;\theta\right)$ точно равна $^1/_2$ для произ-

льного $\theta > 0$. Значит, для функций, построенной А. Н. Колмогором и И. Я. Пламенновым, почти всюду бесконечность является как авым, так и левым существенным производным числом и в то же время мметрическим $\frac{1}{2}$ -существенным производным числом.

Тем не менее, такого обстоятельства уже не может быть, если расатривать только конечные производные числа. Именно, имеет место едующая теорема, которая уточняет асимптотическую симметрию графика.

которой мы говорили.

Теорема 2. Пусть f(x) — функция, измеримая и конечная на множетве $A \subset [0, 1]$. Существует множество $A' \subset A$, тех A' = тех A, такое, δ , каковы бы ни были точка $x \in A'$, число $\lambda \neq \infty$ и число α $(0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$: 1) если λ является симметрическим α -существенным производным слом от f(x) в точке x, то λ является также правым и левым существенным производным числом от f(x) в той же точке x ϵ тем же ичением α ;

2) обратно, если λ является правым или левым α -существенным проводным числом от f(x) в точке x, то λ является также симметрическим ущественным производным числом от f(x) в той же точке x с тем же

ичением а.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 2 III 1959

цитированная литература

¹ С. Сакс, Теория интеграла, М., 1948. ² И. Я. Пламеннов, Матем. сборн., 2, 223 (1957). ³ Хоанг Туй, ДАН, 126, № 1 (1959).

3"

MATEMATH

С. д. ЭЙДЕЛЬМАН и Ф. О. ПОРПЕР

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ РЕШЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ В СМЫСЛЕ Г. Е. ШИЛОВА СИСТЕМ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 10 III 1959)

В предыдущей работе (2) одного из авторов было предпринято подреное исследование матрицы Грина параболической в смысле И. Г. Петреского системы в полупространстве t>0, $-\infty < x_s < \infty$, $s=1,2,\ldots$ что позволило получить сведения о свойствах решений таких систем. Ганализе средств, с помощью которых получены эти результаты, мы об тили внимание на то обстоятельство, что некоторые из них могут б сустановлены при существенно более грубых оценках матрицы Грина (в сто экспоненциального, степенного характера). Такие оценки получаю совершенно элементарно и для более широких классов систем, являющи подклассами систем, параболических в смысле Г. Е. Шилова (1). Из э оценок следуют новые лиувиллевы теоремы и теоремы о стабилизац

1. Рассмотрим систему дифференциальных уравнений с непрерывни

ограниченными при $t \geqslant 0$ коэффициентами *

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{0 < h \leqslant |k| \leqslant p} A_k(t) D_x^k u$$

и двойственную ей систему

$$\frac{dv}{dt} = \sum_{h \leqslant |h| \leqslant p} A_k(t) (i\sigma)^k v.$$

Пусть нормальная фундаментальная матрица решений системы $v\left(t,\ au,\ \sigma\right),\ v\left(\tau,\ au,\ \sigma\right)=E,$ удовлетворяет для любых $t\geqslant \tau>0$ оце

$$v(t, \tau, \sigma) | \leq C_1 e^{-c_2|\sigma|^h(t-\tau)} (1+|\sigma|)^M; c_2 > 0, M \geqslant 0.$$

Дифференцируя (2) по σ_1 , σ_2 , ..., σ_n и используя (3), получим, для производных от $v(t, \tau, \sigma)$ по σ_1 , σ_2 , ..., σ_n справедливы при $t-\tau$ оценки

$$|D_{\sigma}^{k}v(t, \tau, \sigma)| \leq C_{k}(t-\tau)^{|k|/h} \exp\{-c_{2}^{'}|\sigma|^{k}(t-\tau)\}; \quad 0 < c_{2}^{'} < c_{2}.$$

Из оценок (4) легко получить основные для всего дальнейшего оце матрицы Γ рина $G(t, \tau, x)$ системы (1)

*
$$D_{x}^{k} = \frac{\partial^{|k|}}{\partial x_{1}^{k_{1}} \partial x_{2}^{k_{2}} \dots \partial x_{n}^{k_{n}}};$$
 $|k| = k_{1} + k_{2} + \dots + k_{n};$ $\sigma^{k} = \sigma_{1}^{k_{1}} \sigma_{2}^{k_{2}} \dots \sigma_{n}^{k_{n}};$ $x = (x_{1}, x_{2}, \dots, x_{n});$ $|\sigma| = \left(\sum_{s} \sigma_{s}^{2}\right)^{1/2},$ $u = (u_{1}, u_{2}, \dots u_{N}).$

$$D_{x}^{k}G(t, \tau, x) = \frac{1}{(2\pi)^{n}} \int \exp\left[i \sum_{s=1}^{n} x_{s} \sigma_{s}\right] (i\sigma)^{k} v(t, \tau, \sigma) d\sigma =$$

$$= (2\pi)^{-n} (t - \tau)^{-(n+|k|)/h} \left[1 + \frac{1}{(t - \tau)^{2/h}} \sum_{s=1}^{n} x_{s}^{2}\right]^{-r} \int \exp\left[i \sum_{s=1}^{n} x_{s} \sigma_{s}\right] \times$$

$$\times \left(1 - (t - \tau)^{-2/h} \sum_{s=1}^{n} \frac{\partial^{2}}{\partial \sigma_{s}^{2}}\right)^{r} [(i\sigma)^{k} v(t, \tau, \sigma)] (t - \tau)^{|k|/h} (t - \tau)^{n/h} d\sigma,$$

$$|D_{x}^{k}G(l, \tau, x)| \leq C_{kr} (t - \tau)^{-(n+|k|)/h} \left[1 + \left(\frac{|x|}{(t - \tau)^{1/h}}\right)^{2}\right]^{-r},$$

$$t - \tau \geqslant 1; -\infty < x_{s} < \infty; \ s = 1, 2, \dots, n.$$
(5)

Приведем два класса систем, для которых $v(t, \tau, \sigma)$ удовлетворяет енкам (3):

1) $\frac{\partial u}{\partial t} \sum_{0< h \leqslant |k| \leqslant p} A_k D_x^k u;$ вещественные части корней уравнения $\left\{\sum_{0< h \leqslant |k| \leqslant p} A_k (i\sigma)^k - \lambda E\right\} = 0$ удовлетворяют неравенству $\operatorname{Re} \lambda (\sigma) \leqslant -\delta |\sigma|^h$.

$$\operatorname{Re}\left(\sum_{h\leqslant |k|\leqslant p} A_k(t) (i\sigma)^k a, \ a\right) \leqslant -c |\sigma|^h |a|^2 \tag{6}$$

я любого комплекснозначного вектора a, $(a, b) = \sum\limits_{i=1}^{N} a_i \overline{b}_i$.

Для $|\sigma| \geqslant \epsilon > 0$ утверждение 1) следует из леммы гл. 2, § 6, п. 1 (¹); и $|\sigma| < \epsilon$ из того, что для достаточно малого ϵ корни уравнения $\{\sum_{|k|=h} A (i\sigma)^k - \lambda E\} = 0$ также удовлетворяют условию $\mathrm{Re}\,\lambda < -\delta\,|\sigma|^h$,

обычной методики (см., например, (²), стр. 487). То, что из (6) следует

, устанавливается очевидным образом.
2. Будем предполагать, что для любой ограниченной непрерывной ктор-функции φ(x) решение задачи Коши для системы (1) дается «формуй Пуассона»

$$u(x, t) = \int G(t, \tau, x - \xi) \varphi(\xi) d\xi, \tag{7}$$

 $\mathbf{e} \; G \left(t, \; \mathbf{ au}, \; \mathbf{x} - \mathbf{ au} \right)$ — квадратная матрица, элементами которой являют<mark>ся ассические функции.</mark>

Пусть $G(t, \tau, x-\xi)$ определена при $t \geqslant \tau > 0$ и при $t-\tau \geqslant 1$ удовтворяет следующему основном у условию

$$|D_{x}^{m} G(t, \tau, x)| \leq C_{m} a(t, \tau)^{-n-m} f\left(\frac{|x|}{a(t, \tau)}\right),$$

$$a(t, \tau) \geq 0; \quad \lim_{t \to \infty} a(t, \tau) = \infty;$$

$$\int f(|z|) (1 + |z|)^{2k/2} dz < + \infty, \ k = 0, 1, \dots, n.$$
(8)

Обозначим: через R_e множество точек n-мерного пространства x_2,\ldots,x_n , удовлетворяющих неравенствам $s_1x_1\geqslant 0$, $s_2x_2\geqslant 0$, ..., $s_nx_n\geqslant 0$, $=\{s_1,\ s_2,\ldots,s_n\}$ — фиксированный вектор, составляющие которого примают значения +1 или -1; через R_{ea} — параллелепипед $s_1x_1\leqslant a_1,\ldots a_n\leqslant a_n;\ a=(a_1,\ldots,a_n)$; через R_{eab} — параллелепипед $\{b_s\leqslant x_s\leqslant b_s+a_s,a_s\}$

ли
$$\varepsilon_s = 1$$
, $b_s - a_s \leqslant x_s \leqslant b_s$, если $\varepsilon_s = -1$, $s = 1, 2, \ldots, n$, $A = \prod_{s=1}^n a_s$.

Tеорема 1 (о стабилизации). Пусть матрица Грина $G(t,\tau,x)$ стемы (1) удовлетворяет основному условию, а вектор-функция $\varphi(x)$ раничена.

Пусть выполнено одно из следующих условий: a) Вектор-функция φ(x) имеет угловые предельные средние, т. е. существуют конечные пределы последовательностей $\frac{1}{A}\int\limits_{R_{ea}} \phi^{'}(\xi) \ d\xi$, ко

 a_1, a_2, \ldots, a_n независимо друг от друга стремятся к бесконечности,

этом предел 1 одинаков во всех Re.

б) В систему (1) входят дифференциальные операторы только четы порядка, а $\varphi(x)$ имеет центрально-симметричные предельные средние, т существует конечный предел l последовательностей

да составляющие вектора а независимо друг от друга стремятся к

 $n_{\rm F} u$ этом предел l одинаков во всех $R_{\rm e} + R_{\rm -e}$.

в) В систему (1) входят только четные производные по каждому переменных x_1, x_2, \ldots, x_n в отдельности, а $\varphi(x)$ имеет предельные средн

переменных
$$x_1, x_2, \ldots, x_n$$
 в отоельности, а $\varphi(x)$ имеет предельные средни. е. $\frac{1}{2^n A} \int_{-a_1}^{a_n} \cdots \int_{-a_n}^{a_n} \varphi(\xi) d\xi$, когда a_1, a_2, \ldots, a_n независимо друг от др. стремятся $\kappa \infty$, стремится κ конечному пределу ℓ .

стремятся $\kappa \infty$, стремится κ конечному пределу l.

Тогда вектор-функция $u\left(x,\ t\right) \to l$ равномерно в каждом конечн

пагаллелепипеде пространства x_1, x_2, \ldots, x_n .

3. Если основное условие выполняется при $\tau < t \leqslant 0$, $t - \tau \geqslant$ $k=1,\ 2,\ldots$, то для регулярных решений системы (1) справедлива с дующая теорема.

Теорема 2 (Лиувилля). 1) Всякое регулярное в полупространся

 $t \leqslant 0$ решение системы (1), удовлетворяющее условию

$$|u(x, t)| \leq C[1 + |x|]^{\beta}$$
,

представляет собой систему полиномов степени не выше $[\beta]$ по x.

2) Для системы (1) с постоянными коэффициентами регулярное рег ние в полупространстве $t \leq 0$, удовлетворяющее условию

$$|u(x, t)| \le C[1 + |x|]^{\beta}[1 + |t|]^{\alpha},$$

представляет собой систему полиномов степени не выше [В] по х

Доказательство этой теоремы такое же, как доказательство теор

1 и 2 (2).

4. Теоремы 1 и 2 справедливы для системы (1), у которой $v(t, \tau,$

удовлетворяет неравенству (3), в частности, в случаях 1) и 2).

Заметим в заключение, что первая часть лиувиллевой теоремь справедлива для регулярных решений системы $\sum\limits_{h\leqslant |k|\leqslant p} A_k D^k \, u = 0$ так

система $\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{h\leqslant |k|\leqslant p} A_k \, D^k u$ удовлетворяет условию случая 1) п. 1 Так, например, теорема Лиувилля справедлива для решений уравне что система

$$\sum_{k|=h} A_k D^k u + \sum_{h \leqslant |k| \leqslant p} A_k D^k u = 0$$

 $\sum_{|k|=h}A_kD^ku+\sum_{h\leqslant |k|\leqslant p}A_kD^ku=0,$ где $\sum_{|k|=h}A_kD^k-$ эллиптический оператор, а $\mathop{\mathrm{Re}}\sum_{h\leqslant |k|\leqslant p}A_k(i\sigma)^k\leqslant 0.$

Авторы выражают глубокую благодарность Г. Е. Шилову и его у никам, беседы с которыми побудили их предпринять изложенное вь рассмотрение.

Черновицкий государственный университет

Поступило 9 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов Некоторые вопросы теории дифференциаль уравнений, 1958. ² С. Д. Эйдельман, Матем. сборн., **44** (86), в. 4 (1958). 950

ГИДРОМЕХАНИКА

и. Бийбосунов

РИМЕР ПЛОСКО-ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ОКОЛОЗВУКОВОГО ТЕЧЕНИЯ ГАЗА С ИСКРИВЛЕННЫМ СКАЧКОМ УПЛОТНЕНИЯ, ОКАНЧИВАЮЩИМСЯ ВНУТРИ ТЕЧЕНИЯ С ФУНКЦИЕЙ ТОКА

ВИДА
$$\psi_{2/s} = \rho^{2/s} f_{2/s} \left(\frac{\theta}{\rho} \right)$$

(Представлено академиком Л. И. Седовым 10 II 1959)

Построим пример околозвукового течения газа со скачком уплотнения, реводящим сверхзвуковую скорость в дозвуковую, с функцией тока

$$\rho_{s} = \rho^{2/s} f_{2/s} \left(\frac{\theta}{\rho} \right), \ \rho = \sqrt{\theta^2 + 4/9 \eta^2};$$
 (1)

угол наклона скорости; η — функя модуля скорости, введенная И. Франклем (1). Наш пример явется обобщением примера, построенго недавно Ф. И. Франклем для стиого случая прямого скачка уплотиця (2)

Исходим из уравнений С.В. Фальвича (³)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -C \frac{\partial \psi}{\partial \eta}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = C \eta \frac{\partial \psi}{\partial \theta};$$
 (2)

$$C = \left(\frac{\kappa + 1}{2}\right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} (\kappa + 1)^{1/3};$$
 (2*)

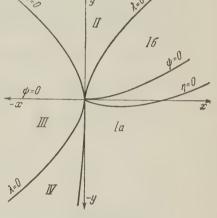


Рис. 1

$$\eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right) = 0.$$
(2a)

Функцию тока будем искать в виде (см. рис. 1):

области Іа

$$\phi_{I} = -(^{4}/_{3})^{^{2}/_{3}} \eta + \epsilon \frac{\theta}{\rho^{^{1}/_{3}}} F\left(^{1}/_{2}; ^{2}/_{3}; ^{3}/_{2}; \frac{\theta^{2}}{\rho^{2}}\right) \quad (\eta > 0);$$
(3)

бласти Іб

$$\phi_{I} = -\left(\frac{4}{3}\right)^{2/3} \eta + \epsilon \frac{\theta}{\rho^{1/3}} F\left(\frac{1}{2}; \frac{2}{3}; \frac{3}{2}; \frac{\theta^{2}}{\rho^{2}}\right) \quad (\eta < 0); \tag{4}$$

области *II*

$$\psi_{II} = -(^{4}/_{3})^{^{2}/_{3}} A_{1} \eta \quad (\eta < 0); \tag{5}$$

бласти *III*

$$\psi_{III} = -\left(\frac{4}{3}\right)^{2/3} A_2 \eta \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{-\lambda}{\mu - \lambda}} \frac{dt}{t^{1/6} (1 - t)^{1/6}} \quad (\eta < 0), \tag{6}$$

где $\lambda = \theta - \frac{2}{3} (-\eta)^{\frac{4}{3}}$, $\mu = \theta + \frac{2}{3} (-\eta)^{\frac{3}{2}}$ — характеристические динаты;

в области IV

$$\psi_{IV} = - \left(\frac{4}{3} \right)^{2/8} \eta \left[\alpha + \beta \left(\frac{-\lambda}{\mu - \lambda} \right)^{5/6} F \left(\frac{5}{6}; \frac{1}{6}; \frac{11}{6}; \frac{-\lambda}{\mu - \lambda} \right) \right] \quad (\eta < 0).$$

Постоянные коэффициенты определяются следующими условия на характеристике $\lambda = 0$

$$\phi_I = \phi_{II};$$

на характеристике $\mu = 0$

$$\psi_{II} = \psi_{III};$$

на характеристике $\lambda = 0$

$$\psi_{III} = \psi_{IV};$$

на скачке уплотнения

$$\psi_{IV} = \psi_I;$$

$$\frac{d\varphi_{IV}}{d\psi_{IV}} = \pm C \sqrt{\frac{-\eta_2 - \eta_1}{2}}, \quad \frac{d\varphi_I}{d\psi_I} = \pm C \sqrt{\frac{-\eta_2 - \eta_1}{2}};$$

$$(\theta_2 - \theta_1)^2 = \frac{1}{2} (\eta_2 - \eta_1)^2 (-\eta_2 - \eta_1),$$

причем формула (13) дает связь между векторами скорости перед скачи уплотнения и за ним.

Скачок уплотнения отображается в плоскости (θ, η) в виде двух к вых (3) соответственно на сверхзвуковой и дозвуковой сторонах скач

$$^{3}/_{2}\frac{\theta_{1}}{\left(-\eta_{1}\right)^{3}/_{2}}=k_{1},\quad ^{3}/_{2}\frac{\theta_{2}}{\left(+\eta_{2}\right)^{3}/_{2}}=k_{2}.$$

Введем обозначение

$$\eta_2 / \eta_1 = -k.$$

На основании уравнений (4) — (10) и (15) получим

$$A_1 = 1;$$

$$K_2=1/E,$$

где

$$E = \int_{\frac{1}{2}}^{1} \frac{dt}{t^{1/6} (1-t)^{1/6}} = \frac{1}{2} \int_{0}^{1} \frac{dt}{t^{1/6} (1-t)^{1/6}} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma^{2} (\frac{5}{6})}{\Gamma (\frac{5}{8})} = 0,70509, \quad \alpha = -1.$$

Легко убедиться, что

$$\begin{split} \phi_I &= C \left[\left({}^4/_3 \right)^{8/_3} \theta + \epsilon B \rho F \left(- {}^1/_2; {}^1/_3; {}^1/_2; \frac{\theta^2}{\rho^2} \right) \right], \\ \phi_{IV} &= \left({}^4/_3 \right)^{8/_3} C \left[\alpha \theta - \beta \left(- \eta \right)^{8/_2} \left(\frac{-\lambda}{\mu - \lambda} \right)^{8/_6} F \left(- {}^1/_6; {}^7/_6; {}^{11}/_6; \frac{-\lambda}{\mu - \lambda} \right) \right], \\ B &= \left({}^3/_2 \right)^{4/_3} \frac{\Gamma \left({}^1/_6 \right)}{\Gamma \left({}^1/_2 \right) \Gamma \left({}^2/_3 \right)} = 2,64610. \end{split}$$

где

Величины k_1, k_2, k, β разложим в ряды по ϵ (см. (3)):

$$k_1 = \alpha_1 \epsilon + \dots, \quad k_2 = \alpha_2 \epsilon + \dots,$$

 $k_3 = 1 - \alpha_3^2 \epsilon^2 + \dots, \quad \beta = \alpha_4 \epsilon^2 + \dots$

Согласно уравнениям (3), (7), (14) — (17) и $\alpha = -1$ из уравнений (12), (13) получим

$$\sqrt{2}\alpha_1 \mp \alpha_3 = 0;$$

$$B(^{3}/_{4})^{^{2}/_{3}} + \alpha_{2} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_{3} = 0, \quad \frac{\sqrt[4]{2}}{3}(\alpha_{2} - \alpha_{1}) \mp \alpha_{3} = 0;$$
 (13*)

$$2^{6/6} \alpha_3^2 + 2^{1/6} \alpha_2 - F(5/6; 1/6; 11/6; 1/2) \alpha_4 = 0.$$
 (11*)

Отсюда

$$\alpha_{1} = -\frac{1}{5} B \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{2}{5}} = -0.43681, \quad \alpha_{2} = -\frac{4}{5} B \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{2}{5}} = -1.74724,$$

$$\alpha_{3} = -\frac{\sqrt{2}}{5} B \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{2}{5}} = -0.61765,$$

$$\alpha_{4} = -\frac{24}{25} B \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{2}{5}} \frac{\Gamma \left(\frac{5}{3}\right)}{\Gamma^{2} \left(\frac{5}{6}\right)} \left[2^{\frac{1}{5}} - \frac{1}{5} B \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{2}{5}}\right] = -1.22235.$$
(18)

На основании уравнений (18) из уравнения (17), считая $\varepsilon = -0.1$, олучим в первом приближении

$$k_1 = 0.04368, \quad k_2 = 0.17472, \quad k = 0.99620, \quad \beta = -0.01222.$$
 (19)

Из уравнений (14) согласно (19) получим

$$\theta_1 = 0.02912 (-\eta_1)^{s/2}, \quad \theta_2 = 0.11648 \eta_2^{s/2}.$$
 (20)

C=2,11113.

Найдем теперь декартовы координаты x и y в зависимости от η а скачке:

$$\phi = \phi_{IV} = \phi_I = -1,22\,000\,\eta_2, \quad \varphi = \varphi_{IV} = \varphi_I = -0,06670\,\eta_2^{\circ/2}. \tag{21}$$

На основании известных формул Чаплыгина имеем (ср. (3))

$$a_* x = \varphi + (\varkappa + 1)^{-1/3} \int \eta d\varphi - \left(\frac{\varkappa + 1}{2}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \int \theta d\varphi, \tag{22}$$

$$a_* y = \left(\frac{x+1}{2}\right)^{\frac{1}{x-1}} \psi + \left(\frac{x+1}{2}\right)^{\frac{1}{x-1}} \frac{(x+1)^{\frac{1}{y_*}}}{2} \int \eta^2 d\psi + \left(\frac{x+1}{2}\right)^{\frac{1}{x-1}} (x+1)^{\frac{1}{y_*}} \int \theta d\varphi.$$

Отсюда, считая $\theta = 0,11648 \, \eta^{3/2}$, получим согласно уравнениям (21):

$$a_* x = -0.06670 \, \eta^{3/2} + 0.05974 \, \eta^{5/2}, \quad a_* y = -1.92369 \eta - 0.51172 \eta^3. \tag{23}$$

Итак, в данном случае мы получили искривленный скачок уплотнеия, который, двигаясь со стороны конца скачка, направлен вверх по

Перейдем к вычислению нулевой линии тока, направленной от конца качка вниз по течению. Имеем

$$\begin{split} \psi &= -\left(\frac{4}{3}\right)^{2/s} \eta + \epsilon \frac{\theta}{\rho^{1/s}} F\left(\frac{1}{2}; \frac{2}{3}; \frac{3}{2}; \frac{\theta^2}{\rho^2}\right) = \\ &= \rho^{2/s} \left\{ -2^{2/s} \left(1 - \frac{\theta^2}{\rho^2}\right)^{1/s} + \epsilon \frac{\theta}{\rho} \left[DF\left(\frac{1}{2}; \frac{2}{3}; \frac{2}{3}; \frac{1 - \frac{\theta^2}{\rho^2}}\right) + \right. \\ &+ E\left(1 - \frac{\theta^2}{\rho^2}\right)^{1/s} F\left(1; \frac{5}{6}; \frac{4}{3}; \frac{1 - \frac{\theta^2}{\rho^2}}\right) \right] \right\} = \rho^{2/s} \left[-2^{2/s} \left(1 - \frac{\theta^2}{\rho^2}\right)^{1/s} + \epsilon \frac{\theta}{\rho} D + \dots \right], \end{split}$$

де $D = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{6}\right)} = 2,10640, \quad E = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(-\frac{1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} = -1,5.$

Пусть $\phi=0$, тогда $au=1- heta^2/
ho^2=-0,00233$. Имеем далее

$$\begin{split} \phi &= (^4/_3)^{^2/_3} \, C\theta + \epsilon B C \rho F \left(-^{1}/_2; \, ^{1}/_3; \, ^{1}/_2; \, \frac{\theta^2}{\rho^2} \right) = \\ &= C \, \{ (^4/_3)^{^2/_3} + \epsilon B \, [D_1 \, (1 - ^{1}/_2 \, \tau + \ldots) + D_2 \tau^{^2/_3} \, (1 + ^{1}/_{10} \, \tau)] \} \, \theta, \\ \text{где} \qquad D_1 &= \frac{\Gamma \, (^{1}/_2) \, \Gamma \, (^{2}/_3)}{\Gamma \, (^{1}/_6)} = 2,31310, \quad D_2 &= \frac{\Gamma \, (^{1}/_2) \, \Gamma \, (-^{2}/_3)}{\Gamma \, (-^{1}/_2) \, \Gamma \, (^{1}/_3)} = 0,75, \end{split}$$

или

$$\varphi=1,25887\,\theta.$$

Из уравнения (22) при $\phi = 0$ имеем

$$a_* x = \varphi + (x+1)^{-1/s} \int \eta \, d\varphi, \quad a_* y = \left(\frac{x+1}{2}\right)^{\frac{1}{x-1}} (x+1)^{1/s} \int \theta \, d\varphi,$$

или, учитывая (24):

$$a_{*}x = 1,25887 \theta - 0,20167 \theta^{*/*}, \quad a_{*}y = 1,32894 \theta^{2}.$$
 (2)

Найдем теперь x и y при $\eta=0$, т. е. звуковую линию. Для это выразим ϕ и ϕ через θ . Поскольку

$$\begin{split} & \phi = -\,(^4/_3)^{^2/_3}\, \eta + \epsilon \rho^{^2/_3} \frac{\theta}{\rho}\, F\left(^1/_2;\,\,^2/_3;\,\,^3/_2;\,\, \frac{\theta^2}{\rho^2}\right)\!, \\ & \phi = C \Big\lceil (^4/_3)^{^2/_3}\, \theta \,+\, B\epsilon \rho F\left(-\,^1/_2;\,\,^1/_3;\,\,^1/_2;\,\, \frac{\theta^2}{\rho^2}\right) \Big\rceil\!, \end{split}$$

имеем при $\eta = 0$ $\psi = -0.21064 \,\theta^2/_3$, $\varphi = 2.31062 \,\theta$, так что

$$a_* x = 2,31062 \theta + 0,13285 \theta^{5/5}, \quad a_* y = -0,33213 \theta^{2/5} + 2,43924 \theta^2.$$
 (26)

Найдем далее x и y на характеристике $\lambda=0$ в зависимости от Имеем $\psi=-\left(\frac{4}{3}\right)^{2/3}\alpha\eta$, $\varphi=\frac{2}{3}C\left(\frac{4}{3}\right)^{2/3}\alpha\left(-\eta\right)^{3/2}$ или

$$\phi = 1,2115 \, \eta, \quad \varphi = -1,70016 \, (-\eta)^{3/2}.$$

На основании (27) из уравнений (22) получим

$$a_* x = -1,70016 (-\eta)^{s/2} + 1,26974 (-\eta)^{s/2},$$

$$a_* y = -1,90460 (-\eta) - 1,62184 (-\eta)^3.$$
(28)

Доказательство неравенства $\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \neq 0$ выполняется путем обобщени соответствующего доказательства Ф. И. Франкля (2).

Автор выражает благодарность проф. Ф. И. Франклю за ценные со веты при выполнении настоящей работы.

Қабардино-Балкарский государственный университет

Поступило 9 II 1959

(2

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф.И.Франкль, Изв. АН СССР, сер. матем., **9**, № 5 (1945). ² Ф.И.Франкл Изв. Высш. учебн. заведений, Математика, № 2 (1959). ³ И. Бийбосу нов, Прик матем. и мех., **22**, в. 3 (1958).

Е. В. РЯЗАНОВ

ПРИМЕРЫ ТОЧНЫХ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВЗРЫВНЫХ ВОЛН В ГРАВИТИРУЮЩЕМ ГАЗЕ ПРИ НУЛЕВОМ ГРАДИЕНТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 2 III 1959)

1. Постановки автомодельных задач и примеры точных решений уравнений, описывающих неустановившиеся адиабатические движения газовых юделей звезд, даны Л. И. Седовым (1,2). С целью моделирования некоторых собенностей явлений, наблюдаемых при звездных вспышках, им были найнены и изучены, в частности, решения, отвечающие движениям взрывного ипа. Исследование этих решений показало, что неустановившиеся движения совершенного газа могут быть вызываны либо внезапным выделением нергии (взрывом) в центре звезды, либо динамической неустойчивостью разрушением) равновесия газа, образующего звезду. При разрушении нестойчивого равновесия (динамический взрыв равновесия) не происходит икакого выделения энергии в покоящейся массе газа.

В данной работе даются аналогичные точные решения для случая, когда области возмущенного движения газа предполагается отсутствие градиента емпературы. Такие течения мы будем в дальнейшем называть гомотермиескими. Гомотермические движения исследовались ранее при решении ряда

адач $(^{3-6})$.

2. Для описания одномерных гомотермических движений совершенного аза в собственном поле тяготения со сферической симметрией берется обычая система дифференциальных уравнений в частных производных (1), в коорой вместо уравнений адиабатичности используется условие $\partial T/\partial r = 0$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \upsilon \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \frac{\partial \upsilon}{\partial r} + 2 \frac{\rho \upsilon}{r} = 0, \quad \frac{\partial M}{\partial r} = 4\pi \rho r^{2},
\frac{\partial \upsilon}{\partial t} + \upsilon \frac{\partial \upsilon}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{fM}{r^{2}} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$
(1)

десь r — расстояние от центра симметрии; ho — плотность; v — радиальная корость частиц газа; p — давление; f — гравитационная постоянная; M — масса газа внутри сферы радиуса r.

Рассмотрим покоящийся газ, в котором начальная плотность р1 распре-

елена по закону

$$\rho_1(r) = Ar^{-\omega}, \quad A = \text{const}, \quad \omega = \text{const}, \quad A > 0.$$
 (2)

Тогда из условий равновесия (1) находятся равновесные распределения ассы и давления

$$M_1(r) = \frac{4\pi A}{3 - \omega} r^{3 - \omega}, \quad \rho_1(r) = \frac{2\pi A^2 f}{(3 - \omega)(\omega - 1)} r^{2 - 2\omega}.$$
 (3)

Из требования положительности давления и условия конечности массы близи центра симметрии получим интервал изменения параметра ω:

Пусть в момент времени t=0 из центра симметрии начинает распр страняться ударная волна, в результате чего возникает неустановившее гомотермическое движение газа. На фронте ударной волны, распростр няющейся по покоящемуся газу, должны выполняться следующие мех нические условия *:

$$\rho_1 c = \rho_2 (c - v_2), \qquad p_1 + \rho_1 c^2 = p_2 + \rho_2 (c - v_2)^2.$$

Индексами 1 и тотмечены величины по разные стороны поверхнос ударной волны.

Непосредственной проверкой легко убедиться в том, что система (

имеет следующее точное решение, удовлетворяющее условиям (4):

$$v = \frac{2}{3} \frac{r}{t}$$
, $\rho = \frac{1}{6\pi f} \frac{1}{t^2}$, $M = \frac{2}{9f} \frac{r^3}{t^2}$, $p = \frac{\phi(t)}{6\pi f} \frac{1}{t^2}$,

причем зависимость радиуса r_2 и скорости c ударной волны от времен а также вид функции $\varphi(t)$ определяются формулами

$$r_2^{\omega}(t) = \frac{18\pi Af}{3-\omega}t^2, \qquad c(t) = \frac{2}{\omega}\frac{r_2(t)}{t}, \quad \varphi(t) = \frac{(3-\omega)(13\omega-12)}{27\omega(\omega-1)}\frac{r_2^2(t)}{t^2}.$$
 (

3. Если воспользоваться выражением для полной энергии совершенного газа, заключенного между двумя сферами радиусов r' и r''

$$E = \int_{r}^{r''} \left[\frac{\rho v^2}{2} + \frac{p}{\gamma - 1} - \frac{f \rho (M - M')}{r} \right] 4\pi r^2 dr,$$

где M' — масса газа внутри сферы радиуса r', то при помощи форму (2), (3), (5) и (6) можно легко вычислить разность полной энергии дви жущихся частиц газа внутри сферы, ограниченной ударной волной, энергии газа, заключенного в этом же объеме в начальный момент вримени:

$$\begin{split} E_{\rm AB} - E_{\rm Haq} &= 4\pi \lim_{\substack{r' \to 0 \\ r'' \to r_2}} \left\{ \int_{r'}^{r''} \left[\frac{\mathrm{p} v^2}{2} + \frac{p}{\gamma - 1} - \frac{\mathrm{p} f \left(M - M' \right)}{r} \right] r^2 dr - \right. \\ &- \int_{r'}^{r''} \left[\frac{p_1}{\gamma - 1} - \frac{\mathrm{p}_1 f \left(M_1 - M'_1 \right)}{r} \right] r^2 dr \right\} = \frac{2 \left(3 - \omega \right) \left(13\omega - 12 \right)}{243 \, f \omega \left(\gamma - 1 \right) \left(\omega - 1 \right)} \frac{r_2^5}{t^4} - \\ &- \frac{8\pi^2 A^2 f}{3 - \omega} \lim_{\substack{r' \to 0 \\ r'' \to r_2}} \left\{ \left[\frac{1}{(\omega - 1) \left(\gamma - 1 \right)} - 2 \right] \int_{r'}^{r''} r^{4 - 2\omega} \, dr + 2r'^{3 - \omega} \int_{r'}^{r''} r^{1 - \omega} dr \right\}. \end{split}$$

Пусть $\omega = \frac{5}{2}$, тогда

$$E_{\rm AB} - E_{\rm HAM} = 32\pi^2 A^2 f \left\{ \frac{41}{45 \, (\gamma - 1)} - \lim_{\substack{r' \to 0 \\ r'' \to r''}} \left[\frac{4 - 3\gamma}{3 \, (\gamma - 1)} \, \ln \frac{r'''}{r'} + 2 - 2 \left(\frac{r'}{r''} \right)^{\!\!\!\!1/2} \right] \right\} \, . \label{eq:energy}$$

При $\gamma=4/_3$, независимо от значения r_2 , будем иметь

$$E_{\rm AB} - E_{\rm Haq} = \frac{352}{15} \pi^2 A^2 f = \text{const} = E_0 > 0.$$

Если считать, что рассматриваемые гомотермические движения гравитирующего газа в случае $\gamma={}^4/_3,\;\omega={}^5/_2$ возникают вследствие мгновенного выделения в центре симметрии в начальный момент времени некото

^{*} Условие сохранения энергии при переходе через поверхность ударной волны в гимотермических движениях выполняется за счет притока тепла из области возмущенног движения газа, обусловленного отсутствием градиента температуры.

956

ого конечного количества энергии (точечный взрыв), то выделившаяся ри взрыве энергия $E_{\rm взр}$ должна определяться по формуле (8), т. е.

$$E_{\text{BSD}} = E_0 = \frac{352}{15} \, \pi^2 A^2 f.$$

При $\omega = \frac{5}{2}$ могут быть случаи, когда для возникновения гомотермиеского движения взрывного типа не требуется никакого выделения энерии в покоящейся массе газа в начальный момент времени, т. е.

$$E_{\text{\tiny ДВ}}-E_{\text{\tiny HAQ}}=0.$$

В самом деле, пусть $\omega \neq 2$ и $\omega \neq \frac{5}{2}$. Тогда из (7) после вычислений итегралов и преобразований получим

$$E_{\text{дв}} - E_{\text{нач}} = \frac{2(3-\omega)}{81f(\gamma-1)(\omega-1)} \left[\frac{13\omega-12}{3\omega} + \frac{2(\omega-1)(\gamma-1)-1}{5-2\omega} \right] \frac{r_2^5}{t^4} + \frac{8\pi^2 A^2 f}{3-\omega} \left[\frac{2}{2-\omega} - \frac{2(\omega-1)(\gamma-1)-1}{(5-2\omega)(\omega-1)(\gamma-1)} \right] \lim_{r'\to 0} r'^{5-2\omega}.$$

Из этой формулы видно, что динамический взрыв равновесия возможен гогда, когда выполнены следующие условия:

$$\frac{43\omega - 12}{3\omega} + \frac{2(\omega - 1)(\gamma - 1) - 1}{5 - 2\omega} = 0 \quad \text{при } \omega < \frac{5}{2}; \tag{9}$$

$$\frac{13\omega - 12}{3\omega} + \frac{2(\omega - 1)(\gamma - 1) - 1}{5 - 2\omega} = 0, \quad \frac{2}{2 - \omega} - \frac{2(\omega - 1)(\gamma - 1) - 1}{(5 - 2\omega)(\omega - 1)(\gamma - 1)} = 0$$

$$\text{при } \omega > \frac{5}{2}. \tag{10}$$

Если $\omega < ^{5}/_{2}$, то из (9) находится зависимость γ от ω

$$\gamma = \frac{2(8\omega - 15)}{3\omega} \cdot 10^{-3}$$
 (11)

Так как $\gamma>1$, то, согласно (11), интересующие нас значения γ и ω должны быть заключены в интервалах: $1<\gamma<\frac{4}{3},\ ^{30}/_{13}<\omega<\frac{5}{2}.$ В частности, при $\omega=2,4$ получим $\gamma=\frac{7}{6}.$ Заметим, что как раз при этих значениях γ и ω Л. И. Седовым было найдено и изучено (2) решение типа (5), описывающее адиабатические движения совершенного газа, возникающие в результате динамического взрыва равновесия. В лучае условия гомотермичности и адиабатичности совпадают.

В случае, когда $\omega > 5/2$, из уравнений (10) получаем единственное значение γ (и соответствующее ему значение ω), при котором осущест-

ляется взрыв равновесия:

$$\gamma = \frac{5\sqrt{3}-4}{3} \simeq 1,55, \quad \omega = {}^{6}/_{13}(\sqrt{3}+4) \simeq 2,65.$$

Автор выражает благодарность Л. И. Седову и В. П. Коробейникову ва ряд ценных замечаний.

Математический институт им. В. А. Стеклова Академии наук СССР

Поступило 23 IĬ 1959

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л.И.Седов, Методы подобия и размерности в механике, 4-е изд., 1957. Л.И.Седов, ДАН, 112, № 2 (1957). ³ В.П.Коробейников, ДАН, 109, № 2 1956). ⁴ О.С.Рыжов, Г.И.Таганов, Прикл. матем. и мех., 20, в. 4 (1956). А.Г. Куликовский, ДАН, 120, № 3 (1958). ⁶ В.П.Коробейников, Б.В.Рязанов, ДАН, 124, № 1 (1959).

ГИДРОМЕХАНИК

Ю. Д. ШМЫГЛЕВСКИЙ

О ТЕЛАХ ВРАЩЕНИЯ, ИМЕЮЩИХ МИНИМАЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НА СВЕРХЗВУКОВЫХ СКОРОСТЯХ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 25 XI 1958)

Для заданной скорости w_{∞} набегающего потока газа и заданных точе A и B найдем контур AB (рис. !), обеспечивающий минимальное волновое сопротивление. Рассмотрим только те случаи, когда ударная волн AC является присоединенной. Пусть BC является характеристикой второг

A Dominion B

Рис. 1

семейства, а *CD* — характеристикой первого семейства.

Решение такой задачи совершенн аналогично решению плоской задачи (¹) Течение определяется уравнениями

$$\frac{\partial r \rho w \cos \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial r \rho w \sin \vartheta}{\partial r} = 0, \qquad ($$

$$\frac{\partial}{\partial x} r(p + \rho w^2 \cos^2 \theta) + \frac{\partial}{\partial r} r \rho w^2 \sin \theta \cos \theta = 0$$

$$\frac{w^2}{2} + \frac{x}{x-1} \frac{p}{\rho} = \frac{1}{2} \frac{x\hat{1} + 1}{x-1},$$

$$\frac{p}{\rho^{\kappa}} = \varphi^{\kappa-1}(\psi),$$

где x, r — декартовы координаты в меридиональной плоскости течения w — скорость, отнесенная к критической скорости течения a_* ; ϑ — уго наклона скорости к оси потока x; ρ — плотность газа, отнесенная к плотности набегающего потока ρ_{∞} ; p — давление, отнесенное к $\rho_{\infty}a_*^2$; κ — показатель адиабаты; ψ — функция тока.

Решение в случае $r_B \leqslant r_A$ и для течения в области *DCB* при $r_B > r_A$ если функции на *BC* подчиняются уравнениям Эйлера, дано в работе (² Искомые функции на *BC* подчиняются следующим равенствам:

$$\lambda \left(x \sin 2\theta + \sin 2\alpha \right) + \kappa \mu \left(1 - \cos 2\theta \right) = 0$$

$$\lambda \varphi A(\alpha) \cos \alpha - \sqrt{\varkappa r} a(\alpha) \sin^2 \vartheta = 0,$$

$$V = r dr / d\psi + \varphi A(\alpha) \sin(\vartheta - \alpha) = 0,$$

$$\sqrt{\kappa}r^2d\mu/d\psi+\varphi A(\alpha)[\lambda\cos(\vartheta-\alpha)+\mu\sin(\vartheta-\alpha)]=0,$$

lpha — угол Маха, причем $ho w^2 \sin^2 \alpha = \kappa p$; λ — постоянный, а μ) — пеменный множители Лагранжа:

$$A(\alpha) = \left(\frac{\varkappa + 1}{2\varkappa} \frac{1 - \cos 2\alpha}{\varkappa - \cos 2\alpha}\right)^{-\frac{1}{2}\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - 1}}, \quad a(\alpha) = \sqrt{\frac{\varkappa + 1}{\varkappa - \cos 2\alpha}}.$$

Величину волнового сопротивления, деленную на 2π , обозначим через χ . еличина χ выражает я через контурные интегралы по AC и BC с по-

ощью уравнения (2). В дальнейшем ф будем рассматривать как функцию от угла наклота

арной волны к оси x, который обозначим через $\sigma(\psi)$.

При отыскании контура АВ возникает следующая вариационная зача:

Для заданных постоянных w_{∞} , r_A , r_B , $X=x_B-x_A$ найти функцию ϕ), реализующую экстремум функционала χ

$$\chi = \int_{\phi = \psi_A}^{\psi_C} \left\{ \frac{\varkappa + 1}{2\varkappa} \left(w_\infty + \frac{1}{w_\infty} \right) - a(\alpha) \left[\cos \vartheta - \frac{1}{\varkappa} \sin \alpha \sin (\vartheta - \alpha) \right] \right\} d\psi$$
 (9)

ои изопериметрическом условии

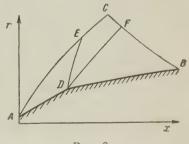
$$X = \int_{\psi = \psi_{A}}^{\psi_{C}} \left[\frac{\operatorname{ctg} \sigma}{V 2w_{\infty} \psi} + \frac{1}{V \overline{\varkappa} r} \varphi(\sigma) A(\alpha) \cos(\vartheta - \alpha) \right] d\psi, \tag{10}$$

ои условиях (5)—(8), связывающих функции lpha, eta, r, μ с искомой функней σ , и при условиях $\alpha_C = \alpha_C(\sigma_C)$, $\vartheta_C = \vartheta_C(\sigma_C)$, $2\psi_C = w_\infty r_C^2$, выражаю-

их известные соотношения на ударной лне.

Допустимыми являются непрерывные ункции $\sigma(\phi)$, дающие физически достижи-

ые потоки (³). Попытка решения сформулированной дачи приемами классического вариаионного исчисления приводит к заклю-ению о ее неразрешимости, поскольку дача является вырожденной и число словий, налагаемых на функции, превышает исло произволов, допускаемых задачей. От-



етим, что работа (4), посвященчая тому же вопросу, является ошибочной: в ей не учитываются соотношения на ударной волне, что приводит к неравильному заключению о разрешимости задачи в классическом смысле.

Решение приводит к следующим результатам:

Функция σ удовлетворяет уравнению Эйлера при $\psi_A \leqslant \psi \leqslant \psi_E \leqslant \psi_C$ рис. 2). На участке характеристики BF удовлетворяются уравнения $(D-(8), \, \text{причем}, \, \psi_F \ll \psi_C$. Участки ударной волны CE и характеристики F должны обеспечивать краевой экстремум функционала (9) при поставенных выше условиях, т. е. эти линии должны соответствовать границе изически достижимых течений. Как и в плоском случае (1), в зависиости от $w_\infty, r_A/X$ и r_B/X контуры AB могут быть выпуклыми и воутыми. В случае выпуклых профилей предельными физически достижиыми течениями являются течения, определяемые изломом образующей ABточке D (3). Появляющиеся дополнительные произволы в определении оординат точки F делают задачу разрешимой.

Заметим, что если функция $\sigma(\phi)$ известна, то, с одной стороны, полностью определяет линию ударной волны АЕ и все необходимые фу ции на ней, а с другой стороны, это определяет и характеристику посредством уравнений (5)-(8). Ударная волна AE определяет харак ристику DE (задача Коши). Наличие излома в точке D определяет те ние в области DECF и, в частности, характеристику DF (задача Гурс Все это позволяет заново сформулировать вариационную задачу с испо зованием вместо контура ACB контура AEDFB. Возникающее услог трансверсальности не может быть записано в явном виде, посколь функции на DE и DF не выражаются явно через $\sigma(\psi)$. Тем не мен условие трансверсальности может быть выполнено численным нахождени минимума функции χ по параметру M, который будет определен них Введем новую переменную z по формуле $z\,dz=w_\infty d\psi$. Для нахожден

контура АВ необходимо проинтегрировать систему уравнений

$$\frac{d\mu}{dz} + \frac{\lambda}{w_{\infty}r\varphi_{\sigma}^{'}\sin^{2}\sigma} = 0,$$

$$\frac{dr}{dz} + \frac{\lambda}{w_{\infty}\varphi_{\sigma}^{'}[\lambda\cot g(\vartheta - \alpha) + \mu]\sin^{2}\sigma} = 0,$$

$$\lambda(x\sin 2\vartheta + \sin 2\alpha) + \kappa\mu(1 - \cos 2\vartheta) = 0,$$

$$\sqrt{\kappa}a(\alpha)r\sin^{2}\vartheta = \lambda A(\alpha)\varphi\cos\alpha,$$

$$\varphi_{\sigma}za(\alpha)[\lambda\cos(\vartheta - \alpha) + \mu\sin(\vartheta - \alpha)]\sin^{2}\sigma\sin^{2}\vartheta = \lambda^{2}\cos\alpha$$

при начальных условиях

$$\mu(z_A) = M, \quad r(z_A) = r_B$$

и некотором значении $\lambda = \Lambda$ от $z = z_A$ до $z = z_E$. Известные соотношен на ударной волне позволяют вычислить все необходимые функции на AРешением задачи Коши находится характеристика DE, а решением зада Гурса определяется характеристика DF, на которой $\vartheta_D = \Theta$, а z в точ

F равно z_F .

Величины z_E , Θ , z_F определяются из условия совпадения α , ϑ , rхарактеристике DF в точке F с $\alpha(z_F)$, $\vartheta(z_F)$, $r(z_F)$, определяемыми систмой уравнений (11). Величина Λ находится из условия (10). Таким обр зом, задавая некоторое значение M, можно получить решение, удов творяющее всем условиям задачи, кроме условия трансверсальности. Ес теперь рассматривать в этом смысле χ как функцию от M, то искомое определяется как его значение, при котором х имеет минимальную вел

Определив таким образом M и соответствующие ему линии $AE,\ DF$ FB со всеми необходимыми функциями на них, решением задачи Ког с известной линией AE построим контур AD, на котором $\psi=\psi_A$, а решнием задачи Гурса между характеристиками DF и FB построим конт

DB, на котором $\phi = \phi_A$.

Вычислительный центр Академии наук СССР

Поступило 22 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Д. Шмыглевский, Прикл. матем. и мех., **22**; в. 2, 269 (1958). ² Ю. Шмыглевский, Прикл. матем. и мех., 21, в. 2, 195 (1957). ³ Ю. Д. Шмыглеский, ДАН, 122, № 5, 782 (1958). ⁴ Г. И. Костычев, Изв. Высш. учебн. зав., Авиг техн., № 2, 9 (1958).

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 126, № 5

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Ю. П. КРАСОВСКИЙ

РАЗРЕШИМОСТЬ ПЛОСКОЙ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ МАЛЫХ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 III 1959)

Основные уравнения теории малых упруго-пластических деформаций редставляют собой эллиптическую квазилинейную систему уравнений втоого порядка. Для решения этой системы часто используется метод «упручих решений» (1).

Ранее (4) мы показали сходимость этого метода в пространстве $W_2^{(2)}$ существование обобщенных решений, принадлежащих тому же пространству. В настоящей работе будет доказана для плоского случая сходимость етода «упругих решений» в пространстве $W_2^{(l)}$, l>2, и, в частности, сувествование классического решения. В отличие от (3), решение будет просдено «в целом», без каких-либо ограничений, не вытекающих из механического смысла задачи. Доказательство существенно опирается на одно неавенство типа теорем вложения, использованное О. А. Ладыженской для оказательства существования решения плоской нестационарной задачи адродинамики.

Рассмотрим следующую систему двух уравнений, описывающих в плоком случае малые упруго-пластические деформации тела; при $\omega=0$ она

ереходит в известные уравнения теории упругости:

$$\left(\frac{m}{m-2} - \frac{\omega}{3}\right) \theta_{x_k} + (1-\omega) \nabla^2 u_k - \frac{2}{3} e_i \frac{d\omega}{de_i} \sum_{s,t=1}^2 \bar{\sigma}_{ks} \sum_{l=1}^2 \bar{\sigma}_{lt} u_{x_s x_t} + \frac{\rho X_k}{G} = 0, \quad k = 1, 2.$$
 (1)

десь m — число Пуассона; G — модуль сдвига; θ_{ks} даются соотношениями

$$\bar{\textbf{\textit{g}}}_{ks} = \begin{cases} \left(u_{kx_s} - \frac{\theta}{3}\right) \frac{\sqrt{2}}{e_i}\,, & \text{если } k = s,\\ \left(u_{kx_s} + u_{sx_k}\right) \frac{1}{\sqrt{2}\,e_i}\,, & \text{если } k \neq s; \end{cases}$$

$$\theta = e_{xx} + e_{yy}; \quad e_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(e_{xx} - e_{yy})^2 + e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + \frac{3}{2} e_{xy}^2};$$

— функция e_i , определяющая пластические свойства материала и для e_i

$$0 \leqslant \omega(e_i) \leqslant \omega(e_i) + \frac{d\omega}{de_i} e_i \leqslant \lambda < 1.$$
 (2)

Пусть Ω — ограниченная область, занятая деформируемым телом, Γ —аница $\Omega.$

Будем рассматривать следующие граничные задачи:

1. Найти решение системы (1), если

$$u_k|_{\Gamma} = 0, \quad k = 1, 2.$$

2. Найти решение системы (1), если

$$K\theta\cos(vx_k) + \sqrt{2}Ge_t \sum_{m=1}^{2} \bar{\theta}_{km}\cos(vx_m) = X_{vk} + GR_{vk},$$

$$R_{vk} = \sqrt{2}\omega e_t \sum_{m=1}^{2} \bar{\theta}_{km}\cos(vx_m), \quad k = 1, 2.$$

В соотношениях (3), (4) K — модуль всестороннего сжатия; соѕ (vx_k) косинус угла между нормалью к Γ и осью x_k ; X_k — массовые силы; X_{vk} поверхностные силы.

Теорема 1. Пусть выполнены условия:

1) $X_1, X_2 \in W_2^{(l)}, \Gamma \in \Lambda_{l+2}(B\lambda);$

2) ω удовлетворяет условиям (2);

3) ω имеет (l+2) непрерывных производных по e_l ;

4)
$$\frac{d^k \omega}{de_i^k}\Big|_{e_i=0} = 0$$
 npu $k \leqslant l$.

Тогда «упругие решения» * a_n граничной задачи 1 сходятся в $W_2^{(l+1)}$ Быстрота сходимости характеризуется неравенством

$$\|\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n-1}\|_{W_2^{(l+2)}} \leq An^{l+1} \lambda^n,$$

еде А от п не зависит.

Аналогичный результат справедлив для краевой задачи 2.

Теорема 2. Пусть выполнены все условия теоремы 1 и, кроме то X_{ν_1} , $X_{\nu_2} \in W_2^{(l+1)}$ на Γ , система внешних сил статически эквивалент нулю.

Тогда упругие решения \mathbf{b}_n^- граничной задачи 2 сходятся в $W_2^{(l+2)}$ и строта сходимости характеризуется неравенством

$$\|\mathbf{b}_n-\mathbf{b}_{n-1}\|_{W_2^{(l+2)}} \leqslant An^{l+1}\lambda^n,$$

где А от п не зависит.

Естественным следствием теорем 1 и 2 является:

Теорема 3. Пусть выполнены все условия теоремы 1 (2) и $1 \ge T$ огда существует классическое решение задачи 1 (2), которое им вторые непрерывные производные, удовлетворяющие условию Гельд в Ω .

Доказательство теорем 1 и 2 проводится с использованием простран $H_{1\Omega}$ и $H_{2\Omega}$, введенных нами ранее (4). Вначале доказывается ограничность «упругих решений» в $W_2^{(3)}$ с помощью неравенства (2)

$$\|u(xy)\|_{L_{4}}^{4} \leq C \|u(xy)\|_{L_{*}}^{2} \|u(xy)\|_{W_{2}^{(1)}}^{2},$$

а затем оказывается возможным применить метод полной математичес индукции по ℓ .

^{*} а, b — вектор-функции: а, b = $\{u_1; u_2\}$; определение a_n , b_n дано в (4). 962

Примечание 1. Условие 4) теорем 1 и 2 будет заведомо выпо гли $\omega(e_i)$ равно нулю при e_i , меньших некоторого ε . Механически это удет означать лишь тот общеизвестный факт, что при малых деформа-

иях материал подчиняется закону Гука.

Примечание 2. Требование гладкости границы может быть заменео требованием кусочной гладкости. В этом случае сходимость в $W_2^{(l+2)}$ удет иметь место лишь по области, из которой исключены все «негладие» точки границы вместе со своими окрестностями.

Ростовский государственный университет

Поступило 13 III 1959

ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.А.Ильюшин, Пластичность, М., 1948. ² О.А.Ладыженская, ДАН, 2**3,№** 3 (1958). ³ С.Г.Петрова, ДАН, 114, № 1 (1957). ⁴ И.И.Ворович, 0.П.Красовский, ДАН, 126, № 4 (1959).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТ

Академик АНТБССР В. П. СЕВЕРДЕНКО и В. И. КОЛОС

об одном поле линий скольжения

При решении прикладных задач теории пластичности часто встречает поле линий скольжения, образованное круговыми дугами равного радиус для этого случая решение проводят весьма трудоемким численным мет

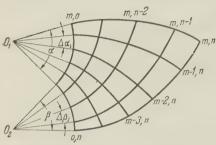


Рис. 1. Вид поля линий скольжения, образованного дугами равного радиуса

дом $(^{1}, ^{2})$, однако некоторые особенности задачи позволяют найти бол простое и точное решение.

простое и точное решение.
Пусть имеем поле, определяем круговыми дугами единичного радиу (рис. 1). Разделим дугу α на m и дугу на n произвольных отрезков и пострим характеристики. Обозначим уго между двумя соседними линиями, и ходящими из центра O_1 , через $\Delta \alpha_i$, радиуса кривизны этих линий через линии с радиусом кривизны S и углием между ними $\Delta \beta_i$.

Пользуясь известными свойствами характеристик, определим R в довой точке m, n через радиусы в соседней точке m-1, n:

$$R_{m,n} = R_{m-1,n} + S_{m-1,n} \Delta \alpha_{m-1}$$
.

Поступаем таким же образом с каждым радиусом R, появляющимся правой части, до тех пор, пока не придем в точку 0, n, где $R_{0,n}=$ Имеем

$$R_{m,n}=1+\sum_{i=0}^{m-1}S_{i,n}\,\Delta\alpha_i.$$

Проделаем ту же операцию с радиусами S:

$$R_{m,n} = 1 + \sum_{i=0}^{m-1} \left(1 + \sum_{j=0}^{n-1} R_{i,j} \Delta \beta_j \right) \Delta \alpha_i.$$

Продолжая этот процесс до бесконечности, получим

$$R_{m,n} = 1 + \sum_{i=0}^{m-1} \Delta \alpha_i + \sum_{i=0}^{m-1} \Delta \alpha_i \sum_{j=0}^{n-1} \Delta \beta_j + \sum_{i=0}^{m-1} \Delta \alpha_i \sum_{j=0}^{m-1} \Delta \beta_j \sum_{i=0}^{m-2} \Delta \alpha_i + \dots$$

При бесконечном увеличении чисел m и n углы $\Delta \alpha_i$ и $\Delta \beta_j$ стремях к нулю и суммы заменятся их пределами. Тогда имеем право записа

$$R_{\alpha,\beta} = 1 + \int_{0}^{\alpha} d\alpha + \int_{0}^{\alpha\beta} d\alpha \, d\beta + \int_{0}^{\alpha\beta\alpha} d\alpha \, d\beta \, d\alpha + \dots$$

Выполнив операции интегрирования, получаем бесконечный ряд

$$R_{\alpha,\beta} = 1 + \frac{\alpha}{1!} + \frac{\alpha\beta}{1!1!} + \frac{\alpha^2\beta}{2!1!} + \frac{\alpha^2\beta^2}{2!2!} + \frac{\alpha^3\beta^3}{3!2!} + \dots$$
 (6)

тот ряд сходится при любих конечных значениях углов lpha и eta.

Для определения координат узловых точек поля линий скольжения рименим уже известный метод (2). Вычислив по формуле (6) значения R ля углов β , меняющихся через 5° , определяем координаты x и y по форулам

$$x_{m,n} - x_{m,n-1} = \int_{\beta_{m-1}}^{\beta_m} R \cos \varphi \, d\beta, \ y_{m,n} - y_{m,n-1} = \int_{\beta_{m-1}}^{\beta_m} R \sin \varphi \, d\beta, \tag{7}$$

де ϕ — угол наклона к оси x — определится по теореме Генки:

$$\varphi = \alpha - \beta - \frac{\pi}{4}. \tag{8}$$

Координаты узловых точек, расположенных на оси x, где $\alpha=\beta$, ожно получить непосредственно. Они определяются выражением

$$x = 2\cos\frac{\pi}{4}\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{1!2} + \frac{\alpha^8}{1!1!3} + \frac{\alpha^4}{1!2!4} + \frac{\alpha^5}{2!2!5} + \frac{\alpha^6}{2!3!6} + \dots\right). \tag{9}$$

той формулой удобно проверять вычисления по изложенному выше спо-

му.
В табл. 1 приведены координаты узловых точек 15-градусной сетки линий кольжения, вычисленных для дуг 135°. За ось х взята ось симметрии; намо координат лежит в точке пересечения дуг.

Таблипа 1

m, n	x	y	m, n	x	y	m, n	x	y
1,11 2,11 4,11 5,11 6,11 1,12 2,2 2,2 2,2 2,2 2,2 2,2 2,7 2,2 2,2 2,	0,428 0,647 0,792 0,845 0,789 0,617 -0,071 -0,558 1,018 1,333 1,552 1,634 1,545 1,253	0 0,286 0,639 1,040 1,464 1,880 2,257 2,573 2,762 0 0,413 0,944 1,571 2,256 2,957	8,2 9,3 4,3 5,3 6,3 7,3 8,3 4,4 6,4 7,4 8,4	0,724 0,033 1,867 2,338 2,673 2,804 2,645 2,167 1,306 3,43 3,85 4,37 4,55 4,33 3,52	3,616 4,171 0 0,615 1,429 2,414 3,523 4,509 5,809 0 0,94 2,21 3,76 5,39 7,49	5,5 6,5 7,5 8,5 6,6 7,6 8,6 7,7 8,7 8,8 9,9	5,06 6,17 6,96 7,30 6,91 8,04 9,75 11,04 11,38 12,7 15,4 17,1 20,1 24,1 31,6	0 1,45 3,42 5,76 8,86 0 2,25 5,24 9,44 0 3,4 8,6 0 5,7

Таким образом, в настоящей работе показано, что радиус кривизны хаиктеристик поля, образованного круговыми дугами равного радиуса, пределяется бесконечным рядом вида (6). Использование этого свойства начительно упрощает вычисление узловых точек поля характеристик.

> Поступило 2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Соколовский, Теория пластичности, Изд. АН СССР, М., 1946 Р. Хилл, Математическая теория пластичности, М., 1956.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В СЛОИСТОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ

Целью настоящей статьи является вычисление электромагнитного поля поверхности анизотропной проводящей среды $z \leqslant 0$, создаваемого лью с заданным распределением токов, лежащей в плоскости z=0.з ограничения общности можно считать, что заданный контур является ементарным диполем, помещенным в начале координат и направленным оль оси x. Поле в полупространстве z>0 мы будем считать квазистаонарным, а в среде z < 0 будем пренебрегать токами смещения по явнению с токами проводимости. Слоистой анизотропной проводящей едой мы будем называть такую среду, у которой вертикальная оводимость $\sigma_z = \sigma_3$ отлична от горизонтальной проводимости σ_1 , не засящей от направления ($\sigma_x=\sigma_y=\sigma_1$). Функции $\sigma_1(z)\geqslant 0$ и $\sigma_3(z)\geqslant 0$ расатриваются как произвольные (кусочно-гладкие) функции глубины. Таким образом, задача ставится как интегрирование уравнений Макс-

$$\frac{4\pi\sigma(z)}{c}E = \text{rot H}; \tag{1}$$

$$-i\omega \frac{\mu}{c}\mathbf{H} = -\operatorname{rot}\mathbf{E},\tag{2}$$

е Н и Е — комплексные амплитуды полей при временной зависимости, $\sigma(z)$ — тензор проводимости. Тангенциальные компоненты поля лжны быть непрерывны на поверхности разрыва $\sigma(z)$, удовлетворять ловию возбуждения в начале координат и принципу излучения в беснечности. Ряд аналогичных задач для изотропной среды был рассмотн Зоммерфельдом, Фоком и Стефанеску.

Условия возбуждения в настоящей статье мы будем трактовать как повия для диполя, поднятого на высоту h над поверхностью Земли с по-

едующим переходом к пределу при $h \to 0$. I. Из (2) следует, что div H = 0, т. е. что

пла

$$H = rot A$$
.

сюда и из уравнения (2) заключаем, как обычно, что

$$\mathbf{E} = \operatorname{grad} \Phi + i\omega \frac{\mu}{c} \mathbf{A}.$$

льнейшей задачей является: найти уравнение для определения А, а кже нормировочное соотношение, связывающее А и Ф. Из (1) следует

$$\Delta \mathbf{A} + i k^2 \mathbf{A} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{A} - \frac{4\pi\sigma}{c} \operatorname{grad} \Phi, \quad k^2 = \omega \frac{4\pi\sigma_1 \mu}{c^2}.$$

Если среда анизотропна, то нельзя выбрать Ф так, чтобы правая част была равна нулю, как то имеет место для изотропной среды. Нормир вочное соотношение для слоистой анизотропной среды выберем в ви

$$\Phi = \frac{c}{4\pi} \left[\frac{1}{\sigma_3} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} \right) + \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial A_z}{\partial z} \right].$$

После преобразования получим, что

$$L(A_x) = -(1-x^2)\frac{\partial}{\partial y}(H_z); \quad L(A_y) = (1-x^2)\frac{\partial}{\partial x}(H_z) \quad \left(\mathbf{x}^2 = \frac{\sigma_3}{\sigma_1}\right),$$

где

$$L\left(u\right) = \frac{\partial^{2}u}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}u}{\partial y^{2}} + \varkappa^{2}\left(\frac{\partial^{2}u}{\partial z^{2}} + ik^{2}u\right).$$

Введем функцию П, определяемую уравнениями

$$L(\Pi) = 0$$
 $(z < 0);$ $\Delta(\Pi) = 0$ $(z > 0),$

условиями непрерывности Π и $\partial \Pi/\partial z$ при z=0 и условиями возбуждени Положим

$$A_x = \left(\Pi + \frac{\partial \overline{\Omega}}{\partial y}\right) \frac{I_0}{c}, \ A_y = -\frac{\partial \overline{\Omega}}{\partial x} \frac{I_0}{c},$$

где I_0 — момент тока и $\overline{\Omega}$ — функция, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{I_0}{c}L(\overline{\Omega}) = -(1-\kappa^2)H_z \quad (z<0).$$

Уравнения, определяющие A_x и A_y , будут при этом удовлетворен автоматически. Однако H_z выражается через A_x и A_y , и поэтому можнайти другое уравнение, определяющее Ω , в правую часть которого вх дит известная функция Π :

$$\Delta \bar{\Omega} + i k^2 \bar{\Omega} = \frac{1 - \kappa^2}{\kappa^2} \frac{\partial \Pi}{\partial y}$$
,

или, полагая $\overline{\Omega} = \partial \Omega/\partial y$, получим для этой функции уравнение

$$\overline{L}(\Omega) = \Delta\Omega + ik^2\Omega = \frac{1-\kappa^2}{\kappa^2}\Pi \quad (\overline{L}(H_z) = 0).$$

При z>0 (в воздухе) операторы L и \overline{L} вырождаются в операт Лапласа. Функции Ω и $\partial\Omega/\partial z$ должны быть непрерывны на поверностях разрыва $\sigma(z)$. Эту функцию Ω естественно называть потенциал анизотропии. Обратимся к вычислению A_z и Φ . Для непрерывности как тельных компонент E_x и E_y достаточно непрерывности Φ на поверностях разрыва $\sigma(z)$ и z=0. При z>0 будем полагать

$$\Delta \Phi = 0$$
, div $\mathbf{A} = 0$ ($z > 0$),

т. е.

$$\frac{\partial A_z}{\partial z} = -\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y}\right) = -\frac{I_0}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial x}.$$

Вводя функцию Ψ , определяемую условием $A_z=rac{I_0}{c}rac{\partial \Psi}{\partial x}$, будем им

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -\Pi$$
 или $\Psi(x, y, z) = \int_{z}^{\infty} \Pi(x, y, \zeta) d\zeta$ $(z > 0).$

При z < 0 функция Ψ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x^{2}}+\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial y}+\sigma_{3}\left(z\right)\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\sigma_{1}\left(z\right)}\frac{\partial\Psi}{\partial z}\right)+i\varkappa^{2}k^{2}\Psi=-\frac{\sigma_{3}^{'}}{\sigma_{3}}\,\Pi_{\bullet}$$

лачения $\Psi(x, y, 0)$ определены выше; на поверхно**с**тях разрыва $\sigma(z)$

$$\label{eq:partial_problem} \left[\frac{1}{\sigma_1}\,\frac{\partial\Psi}{\partial z}\right] = -\left[\frac{1}{\sigma_1}\right]\Pi,$$

к следует из непрерывности Ф.

Если $\sigma(z)$ кусочно-постоянна, то функция Ψ удовлетворяет уравнению

$$L(\Psi) = 0.$$

II. Обратимся к нахождению функций.

1. Функция II удовлетворяет уравнению

$$\Delta \Pi = 0$$
 $(z > 0);$ $L(\Pi) = 0$ $(z < 0).$

Положим

$$\Pi = \int_{0}^{\infty} J_{0}(\lambda \rho) \pi(z, \lambda) d\lambda,$$

к что

$$\frac{\partial^2\pi}{\partial z^2}-\lambda^2\pi=0 \quad (z>0); \qquad \mathbf{x}^2\,\frac{\partial^2\pi}{\partial z^2}-q^2\pi=0 \quad (z<0); \quad q^2=\lambda^2-ik^2\mathbf{x}^2.$$

Yсловия возбуждения в силу непрерывности π и $\partial\pi/\partial z$ при z=0 дают

$$\lim_{h\to 0} \left[\left. \frac{\partial \pi}{\partial z} \right|_{h+0} - \left. \frac{\partial \pi}{\partial z} \right|_{h=0} \right] = -2\lambda \quad \text{или} \quad \left. \frac{\partial \pi}{\partial z} \right|_{-0} + \lambda \pi = 2\lambda.$$

Таким образом, для однородной среды

$$\Pi = \int_{0}^{\infty} J_{0}(\lambda \rho) \frac{2\lambda}{\lambda + q/\varkappa} e^{\frac{q}{\varkappa}z} d\lambda.$$

 Π ри z=0

$$\Pi = \frac{1}{\rho} \int_{0}^{\infty} J_0(\lambda') \frac{2\lambda'}{\lambda' + \frac{1}{\kappa} \sqrt{\lambda'^2 - i\rho^2 \kappa^2 k^2}} d\lambda' \approx \frac{1}{\rho} \frac{2}{1 + 1/\kappa} \quad (\rho \to 0).$$

2. Положив

$$\Psi (\rho, z) = \int_{0}^{\infty} J_{0}(\lambda \rho) \psi(z, \lambda) d\lambda,$$

аходим

$$\psi(z, \lambda) = \psi_0 e^{-\lambda z} = \frac{\pi_0}{\lambda} e^{-\lambda z} \quad (z > 0),$$

Для z < 0 эта функция определяется из уравнений

$$\sigma_3 \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] - q^2 \psi = \frac{\sigma_3'}{\sigma_3} \pi, \quad \psi(0, \lambda) = \frac{\pi_0}{\lambda} = \frac{2}{\lambda + q/\kappa},$$

также из условий разрыва $\partial \phi / \partial z$ на поверхностях разрыва σ

$$\left[\frac{1}{\sigma_1}\frac{\partial\psi}{\partial z}\right] = -\left[\frac{1}{\sigma_3}\right]\pi_1$$

В частности, для однородной среды

$$\psi(z, \lambda) = \frac{\pi(z, \lambda)}{\lambda} \quad (z < 0).$$

$$\Omega(\rho, z) = \int_{0}^{\infty} J_{0}(\lambda \rho) \omega(z, \lambda) d\lambda,$$

получим, что

$$\Delta\Omega=0\quad (z\geqslant 0) \qquad \text{или}\quad \frac{\partial^2\omega}{\partial z^2}-\lambda^2\omega=0\quad (z>0);$$

$$\Delta\Omega+ik^2\Omega=\pi\frac{1-\varkappa^2}{\varkappa^2}\quad (z<0); \qquad \frac{\partial^2\omega}{\partial z^2}-\overline{q}^2\omega=\frac{1-\varkappa^2}{\varkappa^2}\pi,\quad \overline{q}^2=\lambda^2-ik^2$$

с условием непрерывности ω и $\partial \omega / \partial z$ на поверхностях разрыва $\sigma(z)$ В частности, для однородной среды

$$\Omega = -\int\limits_0^\infty J_0(\mathrm{d}\rho) \frac{2\mathrm{d}\rho}{(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)(\mathrm{d}\rho)} e^{\mathrm{d}\rho} d\mathrm{d}\rho \cdot \frac{1-\mathrm{k}^2}{\mathrm{k}^2}.$$

4. Обратимся к вычислению Ф

$$\Phi = \frac{c}{4\pi} \left[\frac{1}{\sigma_3} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} \right) + \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial A_z}{\partial z} \right] = \frac{I_0}{4\pi} \frac{1}{\sigma_3} \frac{\partial}{\partial x} \left[\Pi + \kappa^2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right].$$

Положим

$$\Pi + \varkappa^2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \Xi = \int_0^\infty J_0(\lambda \rho) \, \xi(z, \lambda) \, d\lambda, \quad \xi(z, \lambda) = \pi + \varkappa^2 \frac{\partial \Psi}{\partial z}.$$

Для однородной среды вычисления дают

$$\Xi(\rho, 0) = 2x^2 \frac{1}{\rho} + (1 - x^2) \Pi.$$

5. Для вычисления электромагнитных полей имеем

$$H_{z} = \frac{\partial A_{y}}{\partial x} - \frac{\partial A_{x}}{\partial y} = -\frac{I_{0}}{c} \frac{\partial}{\partial y} \left[\Pi + \left(\frac{\partial^{2} \Omega}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \Omega}{\partial y^{2}} \right) \right] = -\frac{I_{0}}{c} \frac{\partial}{\partial y} \Theta,$$

$$\Theta = \int_{0}^{\infty} J_{0} (\lambda \rho) \theta(z, \lambda) d\lambda, \quad \theta(z, x) = \pi - \lambda^{2} \omega.$$

Кроме того

$$\mathbf{E} = \operatorname{grad} \Phi + i\omega \frac{\mu}{c} \mathbf{A} = \frac{I_0}{4\pi\sigma_3} \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial x} \left[2x^2 \frac{1}{\rho} + (1 - x^2) \mathbf{II} \right] + i\omega \frac{\mu}{c} \mathbf{A}.$$

В частности, при
$$z=0$$
 получим
$$E_x = \frac{2I_0}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\sigma_3 \sigma_1}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\kappa}{\rho} + \frac{1-\kappa^2}{2\kappa} \Pi \right] + i\omega \frac{\mu}{c} \frac{I_0}{c} \left[\Pi + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} \right].$$

Для постоянного тока будем иметь известное выражение

$$E_x = \frac{2I_0}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\sigma_3 \sigma_1}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{\rho}\right).$$

Практическое вычисление поля на поверхности среды, характеризуемс функциями $\sigma_1(z)$ и $\sigma_3(z)$, легко осуществляется на быстродействующи электронных счетных машинах, исходя из принципов решений аналоги ной задачи для изотропной среды (1). Асимптотическое поведение поле при $ho
ightarrow \infty$ также получается на основании общих принципов (2). Задач о становлении электромагнитного поля в сложной анизотропной сред решается аналогично при помощи введения потенциала анизотропии.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Тихонов, В. М. Шахсуваров, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № (1956). ² А. Н. Тихонов, ДАН, **125**, № 5 (1959). 970

С. И. КУБАРЕВ

О ВЛИЯНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 III 1959)

Межмолекулярные взаимодействия обусловливают ряд спектроскописких эффектов, главными из которых являются уширение спектральных ний и их смещение. Эти эффекты отчетливо наблюдаются как в спектрах глощения, так и в спектрах комбинационного рассеяния; для вандеральсова взаимодействия они сравнительно слабы, а в системах с вододными, а также литиевыми связями настолько сильны, что их можно расатривать как характерную особенность этих связей. Наличие широкой смещенной полосы, например в группе О — Н, является убедительным казательством образования водородного мостика. Широкие диффузные посы при низких температурах, как правило, обнаруживают структуру и сводятся к одной линии. Распределение интенсивности в полосе тоже сильной степени зависит от температуры (1).

сильной степени зависит от температуры (1). Совокупность спектроскопических эффектов, таких как смещение, ушиние, а также их температурную зависимость в системах с водородными язями не удавалось до сих пор объяснить непротиворечиво и с единой чки зрения. Одна из основных трудностей теории заключается в том, что прокая полоса наблюдается не только в конденсированной, но и в газовой

зе (см., например, (1,2)).

В настоящей работе делается попытка объяснить указанные спектроопические проявления межмолекулярных взаимодействий с общей точки ения, пригодной для любого агрегатного состояния вещества. Для этой ли удобно использовать метод, развитый Лэксом (3) в связи с обсуждением инципа Франка — Кондона для кристаллов и имеющий вполне общий рактер.

Спектральная плотность поглощения для некоторой системы в адиабаческом приближении (т. е. когда система разделена на две подсистемы — иструю и медленную, — причем поглощает быстрая подсистема) записы-

ется в виде

$$I(v) = \int \exp(-2\pi i vt) I(t) dt,$$

$$I(t) = Av_m \left\langle am \middle| M_{ab}^* \exp \left(\frac{-i\hat{H}_b t}{\hbar} \right) M_{ab} \exp \left(-\frac{i\hat{H}_a t}{\hbar} \right) \middle| am \right\rangle. \tag{1}$$

чесь M_{ab} — матричный элемент оператора перехода $a \to b$; \hat{H}_a , \hat{H}_b — гальтонианы медленной подсистемы, соответствующие основному (a) и вбужденному (b) состояниям быстрой подсистемы.

В так называемом полуклассическом приближении, которое получае ся из (1) при пренебрежении коммутаторами, можно написать:

$$I_{\text{полукл}}(t) = Av_m \left\langle am \left| |M_{ab}|^2 \exp\left(\frac{i\Delta Et}{\hbar}\right) \right| am \right\rangle; \qquad ($$

$$\Delta E = \hat{H}_b - \hat{H}_a. \qquad ($$

Это приближение применимо при условии

$$Av_m \langle am \mid [\hat{H}_a, \hat{H}_b] \Delta E \mid am \rangle \ll \{Av_m \langle am \mid (\Delta E)^2 \mid am \rangle\}^{3/2}$$
.

Здесь считается, что $M_{ab} = \text{const}$ (3).

Нетрудно видеть, что если полуклассическое приближение применим то оно для большой совокупности молекул приводит к сплошному спектр В этом случае положение максимума полосы $\hbar\Omega_m$ и величина Λ , хараг теризующая ширину, определяются следующим образом:

$$\hbar\Omega_m = Av\langle am \mid | M_{ab} |^2 \Delta E \mid am \rangle; \tag{}$$

$$\Lambda^{2} = Av \langle am \mid |M_{ab}|^{2} (\Delta E)^{2} \mid am \rangle - \{Av \langle am \mid |M_{ab}|^{2} \Delta E \mid am \rangle\}^{2}.$$

Ввиду важности полуклассического приближения для спектроскопи сложных молекул обсудим его несколько подробнее. Применяя мето суммирования Лэкса (2), легко показать, что фурье-образ спектрально плотности поглощения для произвольной системы с гамильтонианом имеет вид:

$$I(t) = Av_m \left\langle m \middle| M^* \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) M \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \middle| m \right\rangle.$$
 (

Здесь $\langle m | -$ собственная функция $\hat{H}; M -$ оператор перехода.

Покажем, что если рассматривается поглощение в интервале ω_1 , ω а система имеет совокупность степеней свободы с частотами $\omega_k \ll \omega_1$, ω причем ω_k малы и по абсолютной величине, то эту совокупность можн рассматривать, по крайней мере для не очень низких температур, полуклассически.

Действительно, выделим из оператора \hat{H} оператор \hat{H}_1 , зависящий тольнот совокупности нормальных координат x_k , колеблющихся с малыми честотами ω_k , т. е. $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}'$. В силу ангармоничности координаты входят также и в \hat{H}' . Воспользуемся известной теоремой для распутывния экспоненциала и запишем (3, 4)

$$\exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp_{[-]}\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{t}ds\exp\left(-\frac{i\hat{H}'s}{\hbar}\right)\hat{H}_{1}\exp\left(\frac{i\hat{H}'s}{\hbar}\right)\right\}\exp\left(\frac{i\hat{H}'t}{\hbar}\right). \tag{}$$

Подставляя (8) в (7) и разлагая в ряд упорядоченные экспоненциаль получим

$$I(t) = Av \left\langle m \middle| M^* \exp\left(\frac{i\hat{H}'t}{\hbar}\right) M \exp\left(-\frac{i\hat{H}'t}{\hbar}\right) \middle| m \right\rangle + \dots$$

Первый член разложения в (9) дает фурье-образ спектральной плотност поглощения для системы с оператором \hat{H}' , причем $|m\rangle$ и \hat{H}' зависят с

 x_k как от параметров. Так как производится усреднение, то получается, что частоты оснавывают только конфигурационное влияние, если, конечно, можно ография

ничиться первым членом разложения в (9).

Заметим, что исключенные степени свободы, вообще говоря, квантовання что необходимо учитывать при вычислении вероятности распределени конфигураций. Однако спектр поглощения в интервале $\omega_1,\,\omega_2\gg\omega_k$ дл коллектива таких систем будет сплошным.

Интересно, что в этом заключении и содержится собственно решение дачи об уширении. В системах с межмолекулярными связями частоты, твечающие этим связям, как правило, достаточно малы. Поэтому при полощении или рассеянии света молекулой степени свободы, соответствующие набым связям, могут в некотором температурном интервале рассматринся полуклассически, что и объясняет уширение.

С этой точки зрения специфика водородной (литиевой) связи заключается том, что, с одной стороны, она достаточно слаба, чтобы было применимо олуклассическое приближение, а с другой стороны, она еще настолько ильна, что оказывает заметное конфигурационное влияние на колебания

ыстрой подсистемы.

При низких температурах пренебречь последующими членами разложения в (9) в общем случае нельзя, учет же их, вообще говоря, приводит дискретному спектру, что и означает исчезновение диффузности. Сплошная олоса и дискретный спектр — это два крайних случая, получающиеся з (9). Возможны и промежуточные случаи, которым отвечает наличие труктуры на диффузном фоне. В виде иллюстрации приведем пример олебательно-вращательных спектров молекул, где, по-видимому, и осущетвляется промежуточный случай. Что касается сложных молекул, то для их природу сплошной полосы в спектрах поглощения и испускания естетвенно связать с полуклассическим рассмотрением части степеней свободы, огда как оставшаяся часть степеней свободы обеспечивает существование труктуры в полосе.

Нужно иметь в виду, что полуклассическое приближение только формально соответствует пренебрежению коммутаторами. В действительности, поме коммутаторов, в разложение (9) входят температурные множители. Поэтому в некоторых случаях (даже при низких температурах) этим прилижением можно пользоваться, хотя коммутаторы и не исчезающе малы.

Аналогичное рассмотрение можно провести для спектров комбинационого рассеяния. Вероятность рассеяния может быть записана в виде (5)

$$dZ_{kn} = N_k \omega_{kn} \, d\nu \, d\nu' \, d\omega \, d\omega' \, \delta(\nu' - \nu - \nu_{kn}); \tag{10}$$

$$w_{kn} \sim \left| \sum_{\rho\sigma} (C_{\rho\sigma})_{kn} e_{\rho} e_{\sigma} \right|^2,$$
 (11)

де $C_{
ho\sigma}$ — тензор рассеяния, $e_{
ho}$ — компоненты единичного вектора поля, l_k — число молекул в состоянии k.

Если \hat{H} — гамильтониан рассеивающей системы, то для фурье-образа пектральной плотности рассеяния получаем

$$I(t) = \sum_{\rho \rho' \sigma \sigma'} e_{\rho} e_{\rho'} e_{\sigma} e_{\sigma'} A v_{k} \left\langle k \left| C_{\rho \sigma}^{*} \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) C_{\rho' \sigma'} \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \right| k \right\rangle.$$
 (12)

В адиабатическом приближении

$$I_{\rho\rho'\sigma\sigma'}(t) = Av_k \left\langle ak \left| (C_{\rho\sigma})_{ab}^* \exp\left(\frac{i\hat{H}_b t}{\hbar}\right) (C_{\rho'\sigma'})_{ab} \exp\left(-\frac{i\hat{H}_a t}{\hbar}\right) \right| ak \right\rangle. \tag{13}$$

Считая, что $(C_{
ho \sigma})_{ab}$ слабо зависят от координат медленной подсистемы, южно написать

$$I_{\rho\rho'\sigma\sigma'}(t) = Av_k \left\langle ak \left| |(C_{\rho\sigma})_{ab}|^2 \exp\left(\frac{i\hat{H}_b t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_a t}{\hbar}\right) \right| ak \right\rangle. \tag{14}$$

[ругими словами, в полуклассическом приближении снова получается плошной спектр.

В приближении $M_{ab}=\mathrm{const}$, $(C_{\rho\sigma})_{ab}=\mathrm{const}$ величины $\hbar\Omega_m$ и Λ в г глощении и рассеянии отличаются только численными множителями.

Учет того, что M_{ab} и $(C_{\rho\sigma})_{ab}$ в действительности являются плавным функциями от координат медленной подсистемы, не меняет дела по с ществу, но вносит поправки в численные множители. Так как при ко кретных расчетах все равно приходится пользоваться аппроксимациям операторов взаимодействия, параметры которых определяются из экспер ментальных данных, то для рассмотренных нами задач сделанные пре положения разумны.

Количественный расчет $\hbar\Omega_m$, Λ и температурной зависимости спектр в системах типа $A-H\ldots B$ может быть легко проделан, если задал потенциальная энергия взаимодействия в водородном мостике W. Одн временно, при надлежащем выборе W, получаются зависимости величин энергии межмолекулярной связи от R_0 (R_0 — равновесное расстоян: $A\ldots B$), равновесного положения протона в $A-H\ldots B$ от R_0 и завимость $\hbar\Omega_m$ и Λ от R_0 . В литературе имеются эмпирические даннитакого рода для системы $O-H\ldots O$ (6).

С изложенной выше точки зрения могут быть рассмотрены разнобразные задачи молекулярной спектроскопии, как, например, вопросструктуры полос; проблемы, связанные с люминесценцией сложных молкул, и др. Однако для решения этих задач необходимо выйти за рами

полуклассического приближения.

В заключение автор приносит глубокую благодарность проф. Н. Д. С колову за ценные обсуждения.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 6 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, 177 (1955). ² С. G. Саппоп, Spectrochi Acta, **10**, 341 (1958); S. Bratô, D. Hadži, J. Chem. Phys., **27**, 991 (1957). ³ М. Lа J. Chem. Phys., **20**, 1752 (1952); перевод в сборн. Проблемы физики полупроводков, статья 42, ИЛ, 1957. ⁴ М. L. Goldberger, E. N. Adams, J. Chem. Phy **20**, 240 (1952). ⁵ Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект, Харьков — Кис 1935. ⁶ R. E. Rundle, M. Parasol, J. Chem. Phys., **20**, 1487 (1952); H. K. Wels J. Chem. Phys., **26**, 710 (1957).

ФИЗИКА

А. Н. ОРЛОВ, В. С. ГАЛИШЕВ и Г. Г. ТАЛУЦ

РАСЧЕТ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ГАММА-ЛУЧЕЙ СЕМЕЙСТВ УРАНА И ТОРИЯ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 16 1 1959)

1. В настоящем сообщении изложены некоторые новые приемы и результы расчетов многократного рассеяния γ -лучей урана и тория и находямихся с ними в равновесии продуктов распада в простейших геометричемих условиях, представляющих интерес для применения ионизационных годов геофизической разведки. В расчетах учитывались наиболее интенвные линии спектров равновесного урана и тория с энергией E > 0.5 Мэв, оиведенные в табл. 1*. Коэффициенты поглощения γ -лучей взяты из табщ (8).

2. Точечный источник в безграничной среде. В ичисления спектров рассеянного излучения от монохроматического точного источника в бесконечно протяженных поглотителях из воды, гранта, алюминия и железа проводились по методу полиномиальных разложетй (9) (см. также обзор (10)) для начальных энергий $E_0=0.5$; 1,0; 1,33; 50; 2,6 Мэв. Путем интерполяции и суперпозиции вычислены спектры иссеянного излучения на расстояниях $\mu_0 r = 1;2;3;5;6;10;15;20$ (μ_0 — коэфициент поглощения квантов с энергией E_0) для случаев, когда источником вляются равновесный уран и торий **. В качестве примера на рис. 1 привежны в условном масштабе спектры для A1, r = 80 см. Площадь вертикальных столбиков представляет интенсивность, приходящуюся на первичные занты. Анализ подобных графиков для поглотителей с различными значенями атомного номера Z и для различных r приводит к следующим вывочим.

а) Спектры U и Th для всех Z и r заметно различаются при E>1 Мэв. Th первичное излучение линии 2,62 Мэв составляет значительную долюбщей интенсивности, а интенсивность рассеянного излучения I'(E) практиски постоянна от 2,62 до 1 Мэв. У U основная доля первичного излучения риходится на линии между 2,43 и 1,76 Мэв, а интенсивность I' увеличилется от 2,43 до 1 Мэв в несколько раз. Таким образом, по жесткой (выше Мэв) части спектра можно при $\mu_0 r < 20$ отличить урановый источник от приевого.

 1 б) С ростом расстояния r до источника в спектре первичного излучения толбики) относительная доля мягких линий быстро уменьшается. Вид

^{*} Расчеты выполнены в 1954—1955 гг., поэтому не учтены работы (6) по спектру Тh. зультаты В. С. Джелепова и С. А. Шестопаловой (6) по спектру RaC стали нам известны шь к концу работы. Расхождения данных (6,7) с приведенными в табл. 1 касаются деталей спектрах II и Th и не изменяют наших выволов.

спектрах U и Th и не изменяют наших выводов.

** Вычисления полиномиальных коэффициентов a_{ln}^* по (9) до n=5 проводились на 9 СМ Вычислительного центра AH СССР. Заметим, что в расчетах (11), выполненных тем е методом, вычислены коэффициенты до n=7, что почти вдвое увеличивает машинное ремя. Поскольку нашей целью являлось лишь установление характерных отличий спектов U и Th, которые проявляются главным образом в жесткой области спектра, принятой учности достаточно. При E>0,5 Мэв наши данные согласуются с (11); в области 9 1 Мэв, е у легких поглотителей имеется максимум, они значительно меньше.

спектра рассеянного излучения при этом существенно не изменяется, ли несколько возрастает относительная доля рассеянного излучения в сткой части спектра.

в) Чем больше \hat{Z} , тем ниже максимум около 0,1 Мэв (у Fe он практиче отсутствует) и тем больше доля рассеянного излучения в области спек

E > 1 Мэв.

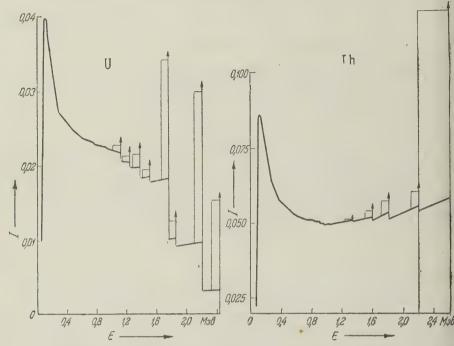


Рис. 1. Спектр (интенсивность) на расстоянии r=80 см от источника. Поглоти тель — алюминий. Урановый и ториевый источники

3. Многослойный поглотитель. Дан плоский слой вещес (пласт) толщины d и известного состава, содержащий равномерно г пределенные изотропные источники γ -лучей с заданным спектром. Запласт расположен под слоем поглотителя толщины $h \gg [\mu(E_0)]^{-1}$; E энергия наиболее жестких квантов в спектре источников. Требуется от делить спектр и угловое распределение γ -лучей на заданной глуб внутри активного и неактивного пластов, в частности на поверхно последнего. Эта задача решена путем обобщения метода последовате ного прохождения через тонкие слои $\binom{10}{1}$, на случай, когда поглотит состоит из разнородных слоев, в частности содержащих источники квантов.

Обозначим через γ_i косинус угла ψ_i между направлением распростинения кванта и нормалью к плоскости слоя i и через $dn_i = N_i$ (γ , E) $d\gamma$ плотность потока квантов в интервале $d\gamma$ dE, падающих на слой с но ром i. Изменения спектра N_i при прохождении и отражении от сло определяются операторами \hat{O}_i и \hat{S}_i . Если эти операторы для слоев 2 равны соответственно \hat{O}_1 , \hat{S}_1 и \hat{O}_2 , \hat{S}_2 , то операторы \hat{O}_{1+2} и \hat{S}_{1+2} слоя, составленного из слоев 1 и 2, расположенных в порядке 1,2 ходу падающих квантов), равны

$$\hat{O}_{1+2} = \hat{O}_2 (1 + \hat{S}_1 \hat{S}_2 + (\hat{S}_1 \hat{S}_2)^2 + \dots) \hat{O}_1,$$

$$\hat{S}_{1+2} = \hat{S}_1 + \hat{O}_1 (1 + \hat{S}_2 \hat{S}_1 + (\hat{S}_2 \hat{S}_1)^2 + \dots) \hat{S}_2 \hat{O}_1.$$

Нетрудно получить выражение для спектра $dt=T\left(\gamma,E\right) d\gamma\,dE$ кваниспускаемых активным слоем, содержащим источники с заданным ктром. Спектр слоя, составленного из двух активных слоев со спекти T_1 и T_2 , выходящий со стороны слоя 2, равен

$$T_{2+1} = T_2 + \hat{O}_2 (1 + \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \dots) (T_1 + \hat{S}_1 T_2).$$
 (3)

Формулы (1) — (3) позволяют свести решение любой многослойной заи к вычислению матричных элементов операторов в \hat{O} и \hat{S} и к опеиям умножения с матрицами ||O|| и ||S||.

Численные расчеты проведены для примера, интересного для геофизиких приложений. Активный пласт гранита состава (вес. %): О 50;

40; Al 8; Fe 2 и толщины до см с плотностью $\rho = 1,7$ и содержит в малой концентии источники U или Th и егает под неактивным слоем о же гранита толщины = 25; 50; 100 и 150 см. Польку спектры рассеянного учения U и Th различаются етно только в жесткой обти, элементы матриц ||O|| и вычислялись для значений = 1,00; 0,96; 0,86; 0,50; 0,14E = 2,6; 1,8; 0; 0,2 Mэв. едние точки между опорными чениями E, расположенные и 0,15; 0,6; 1,4 и 2,2 Мэв, ределяют границы интерва- ΔE . Все линии спектра, поцающие в один интервал ΔE_i , вединялись условно в одну,

Таблица 1 Равновесные спектры урана (1) и тория

тавновесные спектры урана (-) и тория									
Е, Мэв	Число кван- тов на 100 ак- тов распада U	Е, Мэв	Число кван- тов на 100 ак- тов распада Тh	Переход	Лит, источн.				
Ур	ан	Торий							
0,609 0,769 0,934 1,120 1,238 1,378 1,509 1,764 1,848 2,204 2,432	33,2 7,1 3,4 25,6 9,0 10,7 3,7 20,2 2,2 6,5 2,4	0,510 0,582 0,726 0,83 0,859 0,907 0,964 1,03 1,34 1,60 1,81 2,20 2,62	8,3 27 12,7 12,7 5,0 25 20 4,0 3,3 4,7 4,7 33,7	C" — D C" — D C — C' C — C' C" — D MsTh2 — RdTh MsTh2 — RdTh C — C'	(2) (3) (3) (2) (4) (4) (3) (3) (3) (3) (2)				

: которой β_/ равен сумме квантов на 100 актов распада U (или Th) я всех линий интервала ΔE_i . Согласно табл. 1 для интервалов ΔE_0 изи $E_0=0,1;~0,2;~1,0;~1,8;~2,6$ Мэв β_i для U равны соответственно 54; 67; 35; 5,6, а для Th 3; 103; 100; 12; 35 квантов. Элементы гриц ||O|| и ||S|| вычислялись по формулам (12) на БЭСМ, умножение

гриц производилось на настольных счетных машинах. В целях сокращения машинного времени интервалы ΔE взяты значињно шире, чем разрешают современные спектральные приборы. Тем не нее, результаты вычислений позволяют выяснить ряд особенстей многократного рассеяния ү-лучей в рассмотренных условиях, а енно:

А. Особенности излучения активного слоя. а) Активный слой с плотностью $\rho=1,7$ толщины $d=d_1\approx 1$ м излует столько же, сколько бесконечное полупространство. При ho=2,7 ≈ 0.6 M.

б) Спектры активных слоев с ураном и торием различаются весьма

метно при всех значениях d.

в) В угловом распределении квантов $T_{\gamma} = \int T(\gamma, E) dE$, которые исскаются активным слоем толщины d, содержащим изотропные монохрогические источники, число первичных квантов растет с d почти линей-, причем наклон прямых $T_{\scriptscriptstyle Y}$ тем круче, чем больше d. Число рассеянх квантов растет с d медленнее, а угловое распределение их ближе к ходному изотропному.

Б. Особенности поглощения в неактивном слое.

г) Изменение вида спектра активного слоя при прохождении чере: активный иллюстрируется рис. 2. При h>25 см все компоненты спе

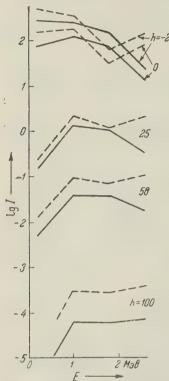


Рис. 2. Спектр (число квантов) излучения активного слоя гранита после прохождения неактивного слоя толщины h при $\rho = 2.7$

Институт физики металлов

Академии наук СССР

ослабляются практически по экспоненци ному закону, причем эффективный коэ циент поглощения растет с плотностью сколько медленнее, чем по линейному зак Различия в спектрах U и Th сохраняютс толщины $h \approx 1$ м.

д) Угловое распределение изменяется следующим образом. С увеличением ф ч квантов с энергией 2,6-1 Мэв убывает быстрее, чем больше h, так что в су квантов всех направлений достаточно тывать кванты, для которых $\gamma > 0.86$. $E \approx 0.2$ Мэв распределение рассеянного лучения близко к изотропному. Угловые пределения U и Th по своему виду не личаются.

Выводы а) — д) относились к числу к тов Л. При пересчете на энергию (интен ность І) эти выводы качественно сохран ся. Различия в спектрах U и Th станов сильнее.

е) Слой гранита толщиной в 1 м плотности $\rho = 1,7$ ослабляет падающее и чение активного слоя в 104 раз, а $\rho = 2.7$ в 10^6 раз.

В выполнении работы участвовали Р Анищенко, Ю. М. Плишкин, И. М. Шег ва. Формулировка задачи и выбор чис ных значений параметров обсуждалис Ю. П. Булашевичем. При составлени отладке программ для БЭСМ боль помощь оказали сотрудники Вычислитель центра АН СССР. Всем этим лицам авторы выражают благодарность.

15 I 1959

Поступил

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 M. M j a d j e n o v i c, A. H e d g r a n, Ark. Fys., 8, № 4, 48 (1954). 2 D. M ar t i n, H. W. C. R i c h a r d s o n, Proc. Phys. Soc., A 63, 225 (1950). 3 A. J o h s o n, Ark. Math. Fys. Astr., 34 A, № 9 (1947). 4 J. V y l e s, C. G. C a m p b e l l, H e n d e r s o n, Proc. Phys. Soc., A 66, 519 (1953). 5 Г. Д. Л а ты ш е в, Л. А. К ч и ц к и й, J. Phys. USSR, 4, 515 (1941), 6 D. G.E. M ar t i n, G. P ar r y, Proc. Soc., A 68, 1177 (1955); Э. М. К р и с ю к, А. Д. В и т м а н и др., Изв. АН СССР, физ., 20, 877 (1956); В. Д. В о р о б ь е в, К. И. И л ь и н и др., Изв. АН СССР, сер. 21, 954 (1957). 7 В. С. Д ж е л е п о в, С. А. Ш е с т о п а л о в а, Изв. АН СССР физ., 21, 990 (1957). 8 С. М. D a v i s s o n, R. D. E v a n s, Rev. Mod. Phys., 2 (1952). 9 L. V. S p e n c e r, U. F a n o, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 446 (1957). 11 H. Goldstein, J. E. Wilkins, AEC Report NYO-3075 (1957). 11 H. Goldstein, J. E. Wilkins, AEC Report NYO-3075 (12 G. H. P e e b l e s, M. S. P l e s s e t, Phys. Rev., 81, 430 (1951).

ФИЗИКА

Академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО, Г. П. ГУРИНОВИЧ и А. М. САРЖЕВСКИЙ

О ПРЕДЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Как известно, предельные значения степени поляризации флуоресцени P_0 , полученные при устранении всех известных деполяризующих факров и возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, никогда не доигают значения $P_0=0,5$, которое предсказывается теорией поляризонной люминесценции, исходящей из представлений о совпадающих по правлению линейных осцилляторах испускания и поглощения. Поскольпредельная поляризация значительно отличается от $P_0=0,5$ даже пвердых растворах, когда молекула жестко закреплена и не имеет возжности совершать броуновское вращательное движение, то причину явния следует искать во внутримолекулярных свойствах вещества. При этом, нако, считалось, что как длинноволновая полоса поглощения, так и поса испускания ведут себя в отношении поляризации как единое целое, е. что поляризация не изменяется по спектрам. Однако это не так.

Еще в 1924 г. В. Л. Левшин (¹) обнаружил некоторое падение степени ляризации в пределах длинноволновой полосы поглощения. Впоследвии аналогичный спад степени поляризации был обнаружен почти у всех

учавшихся люминесцирующих красителей (2).

Измерения степени поляризации по спектру флуоресценции привели И. Вавилова (3) к выводу, что поляризация не зависит от длины волны уоресценции, однако позже (4) такая зависимость была обнаружена более строгих условиях эксперимента. В связи с этим представляет интесполытаться, устранив по возможности все деполяризующие факторы,

лучить предельную степень поляризации.

Для получения предельного значения степени поляризации необходимо ключить влияние броуновского вращательного движения на поляризацию уоресценции. Для этого использовались твердые растворы производных алимида в полиметилметакрилате концентрации $C=5\cdot 10^{-6}$ г/см³.

Изменения степени поляризации по стектрам поглощения и испускания я разных соединений приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 1. Для глядности, кроме зависимости степени поляризации от частоты погложния и испускания, приведены спектр испускания и длинноволновая поса поглощения. При измерении степени поляризации флуоресценции настотой $\nu_{\text{исп}} = \nu_{\text{эл}}$ и возбуждении в различных участках длинноволной полосы поглощения получается зависимость, изображенная на рис. 1 ямой 1, а при возбуждении светом с частотой $\nu_{\text{возб}} = \nu_{\text{эл}}$ и измерении спектру флуоресценции получаем прямую 2. Кроме того, на рис. 1 иведена зависимость P_0 от $\nu_{\text{возб}}$ при наблюдении флуоресценции с $\nu_2 < \nu_{\text{эл}}$ (прямая 3), зависимость P_0 от $\nu_{\text{исп}}$ при возбуждении $\nu_1 > \nu_{\text{эл}}$ (прямая 4) и $\nu_3 < \nu_{\text{эл}}$ (прямая 5). На рис. 2 приведены спектры поглощения испускания люцигенина в глицерине и зависимости степени поляризани от $\nu_{\text{исп}}$ при возбуждении в двух полосах поглощения, имеющих прозоположные знаки поляризации флуоресценции.

Как видно из рис. 1 и 2, абсолютное значение степени поляризации метно возрастает по мере приближения к частоте чисто электронного рехода как для положительных, так и для отрицательных значений пени поляризации. В большинстве случаев зависимость $P_0 = f\left(\nu_{\text{воз6}}\right)$, строенная в частотах, зеркально-симметрична зависимости $P_0 = f\left(\nu_{\text{всп}}\right)$.

Вещество	Растворитель	Pomax, %	Pomin, %	ΔΡ _{ΠΟΓ} π,	ΔP _{ECΠ} , %	$\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_{m}$
3-Монометиламинофталимид 3-Монометиламино-N-метилфталимид 3-Аминофталимид 3-Амино-N-метилфталимид 3,6-Диамино-N-метилфталимид 3-Монометиламинофталимид Люцигенин, λ_{Bo36} 474 м μ Люцигенин, λ_{Bo36} 365 м μ Флуоресцеин Родамин В	Плексиглас Плексиглас Плексиглас Плексиглас Плексиглас Глицерин* Глицерин Глицерин Глицерин Глицерин	49,2 46,5 48,8 47,4 47,7 45,0 42,4 —23,0 42,8 43,4	38,0 $ 30,6 $ $ -17,2 $ $ 34,0$	9,5 9,1 9,2 12,2 7,8 — — 8,5	7,2 8,7 8,2 7,4 11,9 7,0 11,4 5,8 8,8 13,4	10°(8°; 10°(8°; 12°(8°(9°(10°)

^{*} Значения степени поляризации в глицерине при комнатной температуре полу без экстраполяции к бесконечной вязкости.

Абсолютное значение степени поляризации при возбуждении светом с стотой $\nu_{воз6} = \nu_{эл}$ в твердых растворах при наблюдении флуоресцен той же частоты (точка пересечения прямых 1 и 2 на рис. 1) довол

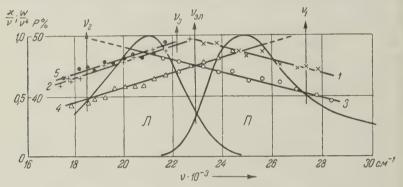


Рис. 1. Зависимость степени поляризации по спектрам поглощения и испускания 3-монометиламинофталимида в плексигласе

близко к теоретически предельному значению $P_0=0,5$. Хотя подбор единений для исследования производился с тем расчетом, чтобы пред ная поляризация, полученная обычным способом, значительно изменя от соединения к соединению, степень поляризации в точке, соответсти щей $\nu_{\text{эл}}$, всегда почти одинакова. По-видимому, можно считать, что в делах ошибки опыта все изучавшиеся соединения имеют одно и то же зние степени поляризации, равное в среднем 0,48. Характерно, что при буждении в антистоксовой области спектра $\nu_3 < \nu_{\text{эл}}$ (рис. 1) зависим степени поляризации от $\nu_{\text{исп}}$ имеет тот же ход, что и при $\nu_{\text{возб}} =$

личную от нуля, то измеряемая степень поляризации при условии устрания других деполяризующих причин должна быть равна 0,5. Действильно, при возбуждении флуоресценции светом с частотой у_{эл} и измерени степени поляризации флуоресценции той же частоты у_{эл} наблюдается ксимальное значение, близкое к 0,5.

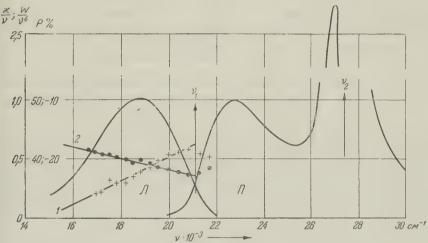


Рис. 2. Зависимость степени поляризации по спектрам поглощения и испускания люцигенина в глицерине

Некоторое отклонение в меньшую сторону от теоретически возможноого (0,48 вместо 0,5) может быть с большой степенью достоверности гнесено к следующим факторам, приводящим к деполяризации флуоресенции. Во-первых, всегда имеют место, в том числе и в твердых раство-

ах, колебания всей молекулы в целом. Во-втоых, при измерении степени поляризации даже помощью монохроматора мы имеем дело не с цной частотой v, а с некоторым спектральным нтервалом частот. В-третьих, и при полной онохроматичности света мы наблюдаем переоды одной частоты, но происходящие между азными парами комбинирующих колебательных одуровней (стрелки 1 и в). Таким образом, о-видимому, в идеальном случае (стрелки 1 и 1') олжна наблюдаться степень поляризации 0,5, е. переход между двумя комбинирующими ровнями является полностью анизотропным.

Если измеряется степень поляризации флуоесценции с частотой у_{эл} (стрелка 1'), а возбужение производится различными частотами (стрел-

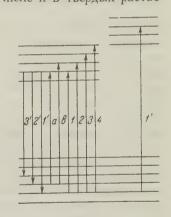


Рис. 3.

и 1,2,3), то степень поляризации должна уменьшаться по мере увеличения возбуждающего кванта, в том случае, когда матричный элемент перехода $(2,3,\ldots)$ имеет составляющую, отличную от нуля по направлению, образующему некоторый угол с направлением дипольного момента ререхода (1') с испусканием. Поскольку такое уменьшение степени поляризации действительно наблюдается, то наличие названного угла можно интать установленным. По той же причине должно наблюдаться уменьшение степени поляризации по спектру флуоресценции. Из рис. 3 слеует также, что при возбуждении $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ (стрелка a) должна наблюваться зависимость степени поляризации по спектру флуоресценции тарая же, как и при возбуждении $\nu_{\text{возб}} = \nu_{\text{эл}}$. Действительно, это и наблювается на опыте (рис. 1, прямая 5). Зависимость предельной степени пояризации от $\nu_{\text{возб}}$ и $\nu_{\text{исп}}$ свидетельствует о том, что, несмотря на имею-

щиеся сильные взаимодействия между колебательными степенями свобод все же отдельные колебательные уровни сложной молекулы сохраняю до некоторой степени, свою индивидуальность, проявляющуюся в поляр зации, хотя и происходит сильное усреднение их поляризационных свойст

На рис. 1 приведена также зависимость степени поляризации от $\nu_{\rm H}$ при возбуждении светом с частотой $\nu_1 > \nu_{\rm 3.0}$ (прямая 4) и от $\nu_{\rm BO36}$ пј наблюдении флуоресценции с частотой $\nu_2 < \nu_{\rm 3.0}$ (прямая 3). В этих случа: измеряемая степень поляризации существенно ниже, чем в случае $\nu_{\rm BO36} = \nu_{\rm 3.0}$ и $\nu_{\rm HCR} = \nu_{\rm 3.0}$, хотя ход зависимости почти не отличается от ра смотренного выше. Характерно, что при продолжении прямых 4 и 3 пересечения с прямой, соответствующей $\nu_{\rm BO36}$, абсолютное значен: степени поляризации достигает $\nu_{\rm 4.0}$, измеренного при $\nu_{\rm BO36} = \nu_{\rm 3.0}$.

Особый интерес представляет случай, когда возбуждение производи ся во второй полосе поглощения (рис. 2), которой соответствует отр цательное значение степени поляризации. В этом случае также набли дается зависимость степени поляризации от $\nu_{\rm исп}$ (прямая 2), причем абслютное значение P возрастает по мере увеличения $\nu_{\rm исп}$. Этот факт таже легко объясняется, если учесть, что отрицательное значение степен поляризации соответствует осцилляторам поглощения и испускания, о разующим угол, близкий к $\pi/2$. Тогда направления дипольных момент переходов (I', I', I',

Влияние колебаний на предельную степень поляризации может бы учтено количественно по формуле $P_0 = \frac{9b^2-12b+4}{3b^2-4b+8} \approx 0,5-1,25\ b,$ плученной Левшиным (5), Перреном (6) и позже Яблонским (7), согласт которой предельная степень поляризации P_0 связана со средним значнием квадрата синуса ($b=\overline{\sin^2\gamma}$) угла, образованного направлениями д польных моментов переходов с поглощением и испусканием. Углы меж, направлениями дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием и испуска

нием, вычисленные по этой формуле, приведены в табл. 1. Как видно

таблицы, максимальный угол γ , рассчитанный на интервал в 6000 см достигает в среднем для всех изучавщихся соединений 10° .

Таким образом, зависимость степени поляризации от частоты возбудающего света в пределах длинноволновой полосы поглощения и испукания может быть объяснена различной ориентацией дипольных момент прямых и обратных переходов. В связи с этим схема Яблонского, фомально объясняющая различие значений предельных поляризаций у раных соединений при обычных условиях эксперимента, находит эксперментальное обоснование. У всех изучавшихся соединений предельная спень поляризации, измеренная при $\nu_{\rm исп} = \nu_{\rm возб} = \nu_{\rm эл}$, очень близка к теретически предельному значению (50%). Переход с испусканием и глощением между одной и той же парой уровней, по-видимому, полностанизотропен и может быть моделирован линейным осциллятором.

Институт физики и математики Академии наук БССР

Поступило 9 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Левшин, ЖРФХО, ч. физ., **56**, 235 (1924). ² П. П. Феофилов, У физ. наук, 34, 417 (1948). ³ С. И. Вавилов, Собр. соч., **1**, 1954, стр. 129, ⁴ Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, Изв. АНСССР, сер. физ., **22**, 1407 (1955). В. Л. Левшин, ЖРФХО, ч. физ. **57**, 283 (1925). ⁶ J. Реггіп, Inst. Solv 322 (1925). ⁷ А. Jablonski, Acta Phys. Pol., **10**, 33 (1950).

ГЕОФИЗИКА

В. И. МОРОЗ

СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ НОЧНОГО НЕБА В ОБЛАСТИ 1,2—3,4 μ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 6 II 1959)

В ноябре и декабре 1958 г. на станции Института физики атмосферы СССР в Лопарской (под Мурманском, φ = 68° 38′, λ = 33° 20′) нами регимровался спектр ночного неба в области 1,2—3,4 μ. Для этого исследомя был использован построенный нами в Государственном астрономичем институте им. П. К. Штернберга фотоэлектрический спектрометр, ма которого приводится на рис. 1. Дифракционная решетка Д 300 штр/мм, × 150 мм, концентрирующая излучение в первом порядке в λ 2,05 μ (угол блеска 18° 30′) работает в зеркальной автоколлимационной схеме.

гоколлимационное зеркало 3_2 паболическое, d=150 мм, f=750 мм. входной щели S_1 свет отбрасываетзеркалом 3_1 на автоколлимационсывается зеркалом 3_3 на выходную пь S_2 . Дисперсия в первом порядке \mathring{A} /мм. Световой поток модулируетобтюратором с частотой 35,7 гц, изкой к оптимальной для применявжся образцов сернисто-свинцовых госопротивлений. Сигнал фотосотивлений ΦC усиливается узкопоным усилителем переменного то-

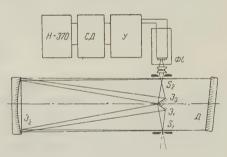


Рис. 1

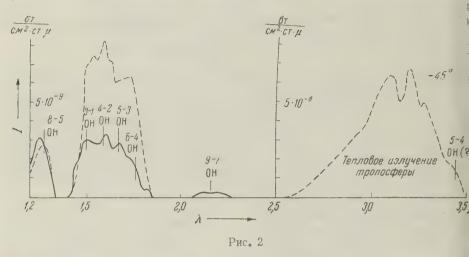
У, настроенном на частоту модуляции, детектируется синхронным детекто- $C \square$ и регистрируется стрелочным самописцем H-370. Спектр развертыся посредством вращения столика с дифракционной решеткой. Скорость иси составляла либо 0,033, либо 0,0135 µ/мин. Регистрация спектра ночо неба производилась с спектральной шириной 0,02 и 0,04 μ (для различк участков спектра), что соответствует линейной ширине 6 и 10 мм для их щелей. Сернисто-свинцовое фотосопротивление с рабочей поверхтью 2 × 2 мм помещалось в холодильнике-дьюаре и охлаждалось тверуглекислотой. Относительная и абсолютная чувствительности спектрора были исследованы посредством записи спектра Солнца и спектра циальной низкотемпературной калибровочной поверхности. По сравнеос спектрометром Гаша и Джонса (1), получивших спектр ночного неба 2 д, описанный инструмент является менее светосильным по потоку, ако он позволяет регистрировать более длинноволновое излучение в неледованной до сих пор области (максимум чувствительности в области 3μ).

Все наблюдения проводились на зенитном расстоянии $z=72^\circ$, в азисе, близком к точке Севера, в ясную погоду с хорошей прозрачностью. Прокая область $1,2-3,5~\mu$ была разбита на отдельные диапазоны, запивавшиеся по нескольку раз в различные ночи. Полученный спектр (рис. 2), ждествление основных деталей которого является достаточно уверен-

ным, может быть разделен на две части, природа излучения в которых ро различна — на «коротковолновую» (1,2—2,5 µ), источником которой ляется верхняя атмосфера, и «длинноволновую» (2,5—3,5 µ), основ:

источником которой является тропосфера.

В коротковолновой области участок 1,2—1,9 и получен осреднен 10 регистрограмм, записанных с спектральной шириной 0,02 и 11—12 2 Положение отдельных максимумов хорошо согласуется с положением лебательных полос ОН. Записи этой области с спектральной шириной 0,0 полученные Гашем и Джонсом (1), показывают отчетливое разрешение вращательно-колебательные ветви R, Q, P. Теоретические соображе



(3, 4), с другой стороны, уверенно указывают на существование сильн излучения ОН в этой области. Помимо излучения ОН, в настоящее вре неизвестен какой-либо иной источник, который может обеспечить огром интенсивности в сотни килорэлеев, регистрируемые в этой области. исключено, конечно, что некоторые детали спектра могут иметь не гид сильное происхождение, однако несомненно, что основная часть излуче приходится на ОН. Сильных полярных сияний в наблюдавшейся обла неба не было. Полярные сияния обычно не сопровождаются усилен излучения ОН (это известно из наблюдений в области $\lambda < 1,2\,\mu$). Гарри и Джонс (2) не нашли никаких эмиссий полярных сияний в области 1,2— По-видимому, результаты наших наблюдений можно целиком относ к свечению ночного неба, не учитывая, что они проводились в зоне час полярных сияний.

Распределение интенсивности, показанное на рис. 2, в области 1 2,5 µ отнесено к зениту (умножением на cos z). Пунктиром дано распр ление, найденно в Саскатуне (2). Качественно оба спектра совпадают, о ко имеется количественное различие, которое вряд ли можно отнести счет различия прозрачности. Записи для этой области спектра были по чены для 5 разных дат, и интенсивности 11—12 XII относятся к числу са высоких. Самая высокая интегральная яркость в области 1,4-1,8 и нас далась 29 XI (2,2 \cdot 10⁻⁹ вт/м² ст), самая низкая 10 XII (0,7 \cdot 10⁻⁹ вт/см²

В ранее не исследованной области 2,2—2,5 μ у нас имеются регистрогра для 3 ночей. В этой области спектрометр обладает наивысшей чувс тельностью. Однако никакого излучения, за исключением размытого сла

максимума 2,1-2,2 µ, отождествляемого нами с 9-7 ОН, найдено не бо По нашим регистрограммам мы оценили абсолютные интенсивности по

8-5, 3-1, 4-2, 5-3 и 9-7:

Весьма важен факт малой интенсивности полосы 9-7 ОН. Если ссчитать населенности уровней V^\prime из известной гипотезы, что все радилы OH образуются на возбужденном уровне $V^\prime=9$, а затем происходят скадные переходы вниз, то мы получим отношение интенсивностей $\frac{-5}{-2} \cong 2$, в то время как наблюдения показывают $\frac{9-5}{4-2} \cong 0$,1. Следовательно,

й уровень населен значительно беднее, чем необходимо для этой гипозы. Близость теоретического и эксперимен-

льного отношений $\frac{9-7}{9-5}$ (см. табл. 1), незасимого от N_9 , указывает, что эйнштейновие коэффициенты вряд ли настолько ошибоч-

ы, чтобы объяснить указанное расхождение. Расчет эйнштейновских коэффициентов Апт ия колебательных переходов основного соояния гидроксила был выполнен впервые . С. Шкловским (3), а затем Хипсом и ерцбергом (4), которые учли квадратичный пен в разложении дипольного момента по епеням междуядерного расстояния и полуили коэффициенты A_{nm} , резко отличные. тношение вероятностей переходов может

Таблица 1

	Лит. (°)	Лит. (4) (2-е приближение)	
<u>4—2</u> <u>4—1</u>	11,5	32	7
$\frac{5-3}{5-2}$	7,5	20	4
$\frac{3-1}{3-0}$	24	65	39
$\frac{9-7}{9-5}$	2,5	_	1

ить проверено по отношению интенсивностей полос, имеющих общий верхий уровень. Воспользовавшись абсолютными интенсивностями полос 4—1, -2, 3-0 и 9-5, опубликованными Н.И.Федоровой (5), можно сделать та-

кую проверку по отношениям $\frac{4-2}{4-1}$, $\frac{5-3}{5-2}$, $\frac{3-1}{3-0}$, $\frac{9-7}{9-5}$ (см. табл. 1).

Таблица 2

Полосы	λ, μ	I, kR
3—2 4—3 5—4 9—8	3,037 3,26 3,44 4,45	480 240 210 9

Табл. 1 говорит в пользу первого приближения, особенно отношения полос $\frac{4-2}{4-1}$, $\frac{5-3}{5-2}$ и $\frac{9-7}{9-5}$. Учет прозрачности для наших наблюдений может дать коэффициент 1,5-2, что только приблизит перечисленные отношения к предсказанным И. С. Шкловским. Учет широтного эффекта не только не увеличил бы наблюдаемые отношения, но, наоборот уменьшил бы (наблюдения Н. И. Федо-

овой были получены в Бюракане). Впрочем, широтный эффект по имещимся весьма приблизительным данным для ОН незначителен. По Гарисону и Джонсу $(^2)$ интенсивности полос для последовательностей $\Delta V=2$ $\Delta V = 3$ согласуются также с A_{nm} , рассчитанными И. С. Шкловским.

В области 2,5—2,9 μ тропосфера полностью поглощает все излучение ${ t e}$ рхней атмосферы. Между тем, на эту область падают полосы 1 — 0 ОН 2-1 ОН, которые должны быть исключительно интенсивными. Наблюение этих полос на уровне моря из-за поглощения парами H_2O (полоса X), также ${\rm CO_2}$ невозможно. С 2,5 μ начинает быть заметным тепловое влучение тропосферы, спектр которого хорошо наблюдался в области —20 μ (6, 7), где он весьма интенсивен. На рис. 2 распределение интенивности в области $\lambda > 2.5~\mu$ обусловлено, по-видимому, только этим злучением. Оно обозначено на рис. 2 пунктиром, так как интенсивность десь может сильно изменяться в зависимости от температуры приземных лоев (в нашем случае от -40 до -45°). Окрестности резко выраженной олосы $3,16~\mu$ хорошо отождествляются с обращенным спектром поглощения опосферы в этой области. Полоса 5-4 ОН (3,44 µ), возможно, обусловлиет небольшую деталь на длинноволновом конце спектра (рис. 2), однако го отождествление весьма условно. Деталь выражена нерезко, находится области крутого спада чувствительности аппаратуры, и оценка интенивности невозможна. Полосы 5-4 и 6-5 ОН (3,037 и 3,260 μ), возможно,

удается обнаружить посредством теллуристо-свинцовых или селенист

свинцовых фотосопротивлений.

Из полученных нами интенсивностей для полос ОН мы оценили интесивности еще не исследованных полос 3-2, 4-3, 5-4 и 9-8 (причнайденные числа не будут зависеть от населенностей N_n (табл. 2)); A_{nm} взя согласно (3). Измерение интенсивности полос ОН $\Delta V = 1$ представля большой интерес. Следует, по нашему мнению, предпринять попытку тако измерения с высотного самолета.

Государственный астрономический институт им. П. К. Штернберга

Поступило 20 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. P. Gush, A. V. Jones, J. Atmos. and Terr. Phys., 7, 185 (195 ² A. W. Harrison, A. V. Jones, J. Atmos. and Terr. Phys., 11, 192 (195 ⁸ И. С. Шкловский, Изв. Крымск. астрофиз. обс., 7, 34 (1951). ⁴ H. S. Heap G. Herzberg, Zs. f. Phys., 133, 48 (1952). ⁵ H. И. Федорова, Сборн. ст. спектроскопическим, электрофотометрическим и радиолокационным исследованиям счения ночного неба и полярных сияний, Изд. АН СССР, 1958. ⁶ R. Sloan, J. H. Sha D. Williams, J. Opt. Soc. Am., 45, 455 (1955). ⁷ D. E. Burch, J. H. Sha J. Opt. Soc. Am., 47, 227 (1957).

ГЕОФИЗИКА

B. H. CTPAXOB

ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ ПРОДОЛЖЕНИИ ДВУХМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 30 III 1959)

Общее решение задачи об аналитическом продолжении двухмерного нитного поля, заданного по действительной оси, в полуплоскость $(s)>\operatorname{Im}\left(\zeta_{0}
ight)$, где ζ_{0} — аффикс ближайшей к оси особенности $\overline{W}_{1}\left(z
ight)$ -комксной напряженности поля (1)

$$W_{1}(z) = H(x, y) - iZ(x, y) = 2 \int_{S} \frac{m(\xi, \eta) e^{i\gamma(\xi, \eta)}}{(z - \xi)^{2}} dS$$
 (1)

ет вид (2,3)

одим

ьно,

$$W_1(s) = \int_0^\infty e^{i\omega s} K_1(\omega) d\omega, \qquad (2)$$

$$K_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} W_1(x) e^{-i\omega x} dx = -\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(x) e^{-i\omega x} dx.$$
 (3)

Разлагая e^{iws} в бином Ньютона, получим

$$= [1 + (e^{-\omega} - 1)]^{-is} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-is)^{*}(-is - 1) \dots (-is - k + 1) (e^{-\omega} - 1)^{k}}{k!}.$$
 (4)

Подставляя выражение для $e^{i\omega s}$ из (4) в (2), меняя порядок интегриания и суммирования и учитывая, что

$$\frac{1}{2\pi} \int_{0}^{\infty} (e^{-\omega} - 1)^{k} K_{1}(\omega) d\omega = \Delta_{\pi/2}^{k} W_{1}(0), \tag{5}$$

 $\Delta_{\pi/2}^k W_1(0)$ — конечная разность k-го порядка функции $W_1(z)$, вычисная относительно начала координат по точкам мнимой оси (arg $s=\pi/2$),

$$W_1(s) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-is)(-is-1)\dots(-is-k+1)}{k!} \Delta_{\pi/2}^k W_1(0).$$
 (6)

Таким образом, комплексная напряженность разлагается в ряд Ньютов полуплоскости $Im(s) > Im(\zeta_0)$. Если точка s расположена на мнимой оси, то -is=eta и, следова-

$$W_1(0,\beta) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\beta(\beta-1)\dots(\beta-k+1)}{k!} \Delta_{\pi/2}^k W_1(0).$$
 (7)

Разделяя в (7) действительные и мнимые части, находим (полагая, что стояние между точками, по которым вычисляются разности, равно $h,\,$ что указано в нижнем индексе разностей)

$$Z(0,-h) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \Delta_{\pi/2,h}^k Z(0,0),$$

$$H(0,-h) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \Delta_{\pi/2,h}^k H(0, 0).$$

Решение (8) — частный случай (7), когда $\beta = -1$, — другим пу

было получено Б. А. Андреевым (4).

Однако выражения (2) и (8) плохо приспособлены для получения сленных результатов. Вычисление по (2) и (3) очень трудоемко; кроме го, при ${\rm Im}\,(s) < 0$ ядро $e^{i\omega s}$ при $\omega \to \infty$ неограниченно растет, и хотя k_1 убывает быстрее, но вычисляется по наблюденным значениям Z(x) большими погрешностями, что приводит к еще большим погрешностя значениях Z(0,-h).

Решение (8) неудовлетворительно по той причине, что $\Delta_{\pi/2,\hbar}^k Z(0,0)$ больших k вычисляются со значительными погрешностями, так что за-и разности обычно содержат ошибки в $20-30\,\%$ от их величины, получения же нужной точности необходимо в ряду (8) удерживать бо

шое число членов — не менее 10.

Преобразуем поэтому решение (8) к удобному для вычислений в следующим образом: переносим точку, относительно которой вычисляю разности, в точку с аффиксом ih/2 = id. Ограничиваясь случаем веркальной составляющей Z, имеем:

$$Z(0,-d) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \Delta_{\pi/2,2d}^k Z(0,d).$$

$$p_n Z(0, -d) = \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \Delta_{\pi/2, 2d}^k Z(0, d) = \sum_{k=0}^{n} (-1)^k {n+1 \choose k+1} Z[0, (2k+1)d].$$

Поскольку

$$Z[0,(2k+1)d] = \frac{(2k+1)d}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Z(x,0)dx}{(2k+1)^2d^2+x^2},$$

TO

$$p_n Z(0, -d) = \frac{d}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(x, 0) \left\{ \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n+1}{k+1} - \frac{2k+1}{(2k+1)^2 d^2 + x^2} \right\} dx.$$

Функцию

$$M_n(t) = \sum_{k=0}^n (-1)^k {n+1 \choose k+1} \frac{2k+1}{(2k+1)^2 + t^2}, \quad t = \frac{x}{d},$$

при весьма больших n (n>20) невыгодно вычислять по соотношению Поэтому, используя равенство

$$\frac{2k+1}{(2k+1)^2+t^2} = \int_{0}^{\infty} e^{-(2k+1)u} \cos ut \, du,$$

образуем выражение для $M_n(t)$ к виду

$$M_n(t) = \int_0^\infty e^u \left\{ 1 - (1 - e^{-2u})^{n+1} \right\} \cos ut \, du. \tag{15}$$

Таким образом

$$p_n Z(0, -d) = \frac{1}{\pi d} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(x, 0) M_n\left(\frac{x}{d}\right) dx.$$
 (16)

Функцию $M_n(t)$ легко табулировать с помощью соотношения (15) и, едовательно, $p_n Z(0, -d)$ можно просто вычислять по (16), конструируя

адратурные формулы, по которым строятся различные палетки.

Изложенный метод получения приближенного решения можно обобить. Если решение дается интегралом типа (2) с неограниченным на сконечности ядром экспоненциального типа $e^{i\omega s}$, то построение приблиненного решения заключается в добавлении к подынтегральному выранию множителя $\{1-(1-e^{-2\omega})^{n+1}\}$, благодаря чему ядро становится раниченным на бесконечности. Например, решение задачи об аналитиском продолжении трехмерных полей дается интегралом Фурье — Бесля (5)

$$Z(0, 0, -d) = \int_{0}^{\infty} \omega e^{\omega d} \Phi(\omega) d\omega, \qquad (17)$$

 $\Phi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\infty} Z(r, \varphi, 0) J_0(\omega r) r dr d\varphi.$ (18)

Приближенное решение получим в следующем виде (с помощью опетора приближения p_n):

$$p_n Z(0, 0, -d) = \frac{1}{2\pi d} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\infty} Z(r, \varphi, 0) L_n\left(\frac{r}{d}\right) r \, dr \, d\varphi, \tag{19}$$

$$L_n(t) = \int_0^\infty e^{\omega} \left\{ 1 - (1 - e^{-2\omega})^{n+1} \right\} \omega J_0(\omega t) d\omega.$$
 (20)

Применение оператора приближения p_n позволяет получить выражение из дельта-функции Дирака $\delta(t)$ в виде предела ограниченных и опреденных на всей действительной оси функций:

$$\delta(t) = \lim_{n \to \infty} p_n \delta(t), \tag{21}$$

$$p_n \delta(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \{1 - (1 - e^{-2u})^{n+1}\} \cos ut \, du. \tag{22}$$

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта Академии наук СССР Поступило 29 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2 (1956) ² А. А. Заморев, вв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., № 4—5 (1941). ³ В. Н. Страхов, Изв. АН ССР, сер. геофиз., № 2 (1959). ⁴ Б. А. Андреев, Изв. АН СССР, сер. географ. геофиз., № 3 (1949). ⁵ А. К. Маловичко, Методы аналитического продолжения смалий силытяжести и их приложения к задачам гравиразведки, М., 1956.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИ

н. л. брюхатов и н. А. Гринчар

МАГНИТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНІ В ЛИСТАХ ХОЛОДНОКАТАННОГО НИКЕЛЯ

(Представлено академиком И. И. Артоболевским 20 III 1959)

Вопрос о возможности определения величины внутренних напряжен магнитным методом обычно связывается с вопросом о влиянии напряжен на ход кривой намагничивания или в начальной ее области (на начальн магнитную восприимчивость) (1), или в области технического намагни вания (на закон приближения к насыщению) (2). Рассматривается так влияние напряжений на коэрцитивную силу (3). Все указанные прие требуют измерения продольной составляющей намагниченности и ее риаций, что весьма осложняет измерения. Представляется целесообразн использовать для определения внутренних напряжений их влияние на м нитную анизотропию ферромагнитных материалов, весьма резко выраж ное и легко измеряемое. Ориентированные напряжения в ферромагнитн материале создают одноосную анизотропию магнитных свойств. Отсюда в никает возможность, исследуя магнитную анизотропию ферромагнитного териала методом измерения механических моментов кручения (4), оп делять и внутренние напряжения в металле, имеющие ориентированн характер.

Расчет внутренних напряжений. Так как внутреннапряжения, создаваемые холодной прокаткой, имеют ориентированн характер, то можно в полях достаточно сильных, где намагничивание о ществляется процессом вращения магнитного спина, принять для мехаческого момента кручения нити структурного динамометра M_{σ} , обуслленного внутренними напряжениями в металле, выражение (5)

$$M_{\sigma} = \frac{3}{2} \sigma \lambda \sin 2\alpha$$
,

где σ — средняя величина внутренних ориентированных напряжени λ — средняя величина магнитострикции поликристаллического материа α — угол между направлением магнитного поля и направлением прокат определяющим ориентацию внутренних напряжений.

Магнитная анизотропия, измеряемая механическим моментом кручен нити магнитного структурного динамометра, обусловлена не только ори тацией кристаллических осей, но и теми внутренними напряжениями, ко рые создаются в металле при холодной прокатке. В соответствии с этим д кривых механических моментов для холоднокатанного никеля, получ мых на магнитном структурном динамометре (6), величина момента к чения должна рассматриваться, как сумма моментов:

$$M = M_1 + M_2 + M_3$$

где M_1 и M_2 — моменты, обусловленные ориентацией кристаллографи ских осей двух групп кристаллитов, образующих текстуры (7); (110), [1 и (112), [111], и M_{σ} — момент, обусловленный внутренними напряжения в металле.

$$M_{\sigma} = X_2 \sin 2\alpha$$
;

 $_{2}$ — величина амплитуды второй гармоники M_{σ} , обусловленной внутрен-

Из уравнений (1) и (3) определяется средняя величина внутренних на-

яжений:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{X_2}{\lambda} \,. \tag{4}$$

Выделение амплитуды X_2 второй гармоники M_{σ} на кривой механических моментов, получаемой непосредственно измерениями магнитным струкрным динамометром и приводимой посредством гармонического анализавиду

$$M = A_2 \sin 2\alpha + A_4 \sin 4\alpha, \tag{5}$$

роизводится по методу глубокого охлаждения, предложенному авторами (6). О этому методу для разделения влияния кристаллографической текстуры внутренних напряжений на кривую механических моментов (5) эта кривая имается при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. результате измерения дают значения амплитуд вторых и четвертых гароник: A_2 и A_4 — при комнатной температуре, A_2 и A_4 — при температуре идкого азота.

Вследствие резкого различия в изменении при этом охлаждении конанты магнитной анизотропии K и величины магнитострикции λ у никеля, ношение $A_4^{'}/A_4$ резко отличается от отношения $A_2^{'}/A_2$. Это обстоятельво дает возможность, пользуясь общим выражением механического момента соответствии c (2):

$$M_{*} = \left[\frac{K}{12} (W_{1} - W_{2}) + X_{2} \right] \sin 2\alpha - \frac{7}{24} K (W_{1} + W_{2}) \sin 4\alpha \tag{6}$$

це W_1 — относительный объем группы кристаллитов с ориентацией (110), 12]; W_2 — относительный объем группы кристаллитов с ориентацией (112), 11]; K — константа магнитной анизотропии; α — угол между направлеем прокатки и направлением магнитного поля), составить три уравнения и определения амплитуды X_2 , а также W_1 и W_2 :

$$\frac{K}{12}(W_{1} - W_{2}) + X_{2} = A_{2},$$

$$-\frac{7K}{24}(W_{1} + W_{2}) = A_{4},$$

$$\frac{K'}{12}(W_{1} - W_{2}) + 1,5 X_{2} = A_{2}'$$
(7)

це K— значение константы магнитной анизотропии никеля при комнатитемпературе; K'— значение этой константы при температуре жидкого ота (8)). Отношение K' к K берется в соответствии с отношением A_4' возрастание X_2 берется в соответствии с возрастанием величины λ ,

иблизительно в 1,5 раза (°).

Результаты измерений. Величина внутренних напряжей и их распределение по глубине была исследована в листах холоднотанного электролитического никеля высокой чистоты H-0000½ с содержаем 99,97% чистого никеля и 0,03% всех примесей, включая в них кольт (0,012%). Холодная прокатка производилась при обжатиях с малой тенсивностью со степенью обжатия 90% за 200 проходов.

Исходная толщина пластин электролитического никеля была 1,25 мм. разцы из прокатанной никелевой ленты толщиной в 0,125 мм вырезались виде дисков с диаметром в 15 мм. Кривые механических моментов снимась на магнитном структурном динамометре (4,6) как при комнатной темратуре, так и при температуре жидкого азота, последовательно сперва для

целого диска, а затем после снятия с него способом электролитической і лировки верхних слоев металла. Электролитическая полировка произи дилась в ванне с раствором 65% ортофосфорной кислоты при плотности ка 1 а/см² при комнатной температуре. Методом гармонического анали определялись амплитуды вторых и четвертых гармоник при комнатн температуре (A_2, A_4) и при температуре жидкого азота (A_2', A_4') . Из ур: нений (7) определялись X_2 и W_1 , W_2 .

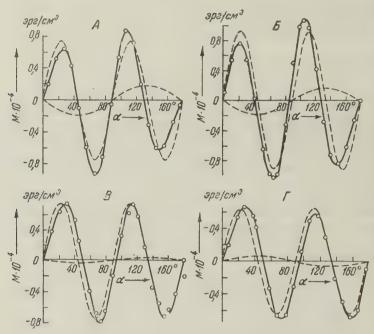


Рис. 1. Кривые механических моментов образца № 4. А — до электрополировки ($t = 18.5^{\circ}$, $M = 0.754 \cdot 10^{4} \sin 4\alpha - 0.197 \cdot 10^{4} \sin 2\alpha$). B — после первой электрополировки ($t=15^{\circ};\ M=0.924\cdot 10^{4}\sin 4\alpha$ — $0,178\cdot 10^4$ sin 2α). B — после второй электрополировки ($t=18^\circ$; $M=0,744\cdot 10^4$ sin $4\alpha-0,031\cdot 10^4$ sin 2α). Γ — после третьей электрополировки ($t = 19^\circ$; $M = 0.643 \cdot 10^4 \sin 4\alpha + 0.057 \cdot 10^4 \sin 2\alpha$)

На рис. 1 приведены кривые механических моментов, снятые при комн ной температуре на одном из образцов при последовательном изменении толщины электрополировкой. В табл. 1 приведены результаты измерен для четырех образцов при изменении их толщины электрополировкой.

Таблица

№№ об- разцов	Толщина образца в мм		X ₂ ·10-4 в эрг/см ³	Внутр. напряж. о в кГ/мм ²	W ₁ B %	W ₂ B %
1	До электрополировки После 1-й электрополировки После 2-й электрополировки	0,125 0,095 0,075	-0,110 $-0,120$ $+0,059$	$+0,22 \\ +0,24 \\ -0,12$	28,7 28,9 32,3	25, 23, 22,
2	До электрополировки После 1-й электрополировки После 2-й электрополировки	0,125 0,100 0,052	-0,222 $-0,121$ $+0,302$	$+0,44 \\ +0,24 \\ -0,60$	25,5 33,1 60,4	25, 16, 8
3	До электрополировки После 1-й электрополировки После 2-й электрополировки	0,125 0,101 0,058	$-0,263 \\ +0,046 \\ +0,056$	+0,53 $-0,09$ $-0,11$	16,3 52,3 36,9	34 5 7
4	До электрополировки После 1-й электрополировки После 2-й электрополировки После 3-й электрополировки	0,125 0,091 0,074 0,052	$ \begin{array}{r} -0,170 \\ -0,136 \\ +0,102 \\ +0,180 \end{array} $	$ \begin{array}{c c} +0,34 \\ +0,27 \\ -0,20 \\ -0,36 \end{array} $	29,9 35,8 42,2 38,2	23 25 9 7
000				· ·	i i	

Результаты измерений показывают, что, начиная от верхних слоев проанного листа, имеются напряжения растяжения ($\sigma > 0$), на что указыти знак минус амплитуды 2-й гармоники X_2 , обусловленной внутрении напряжениями. Отрицательный знак этой гармоники связан с тем, в направлении прокатки в листе никеля возникает под влиянием напряний направление трудного намагничивания. Для никеля, имеющего ищательную магнитострикцию ($\lambda < 0$), это соответствует действию растивающих усилий ($\sigma > 0$). По мере удаления верхних слоев металла с них сторон образца амплитуда второй гармоники X_2 убывает, т. е. убы-

При дальнейшем удалении слоев металла с обеих сторон образца амплида 2-й гармоники X_2 меняет знак, становясь положительной. В соответии с этим меняется и характер напряжений в средних слоях образца,

орые становятся напряжениями сжатия ($\sigma < 0$).

Исследованные внутренние напряжения являются напряжениями 2-го да, что подтверждается снятыми с образцов рентгенограммами, а также утствием коробления образцов при снятии с них слоев металла с одной роны. Возникновение их связано с тем, что в текстурованном материале, вгодаря зависимости степени деформации отдельных кристаллитов от вентации их кристаллографических осей по отношению к направлению ормации, после снятия деформирующих усилий кристаллиты одной глы с более низким пределом упругости будут сжиматься упруго растясыми кристаллитами другой группы и наоборот (10). Концентрации рагивающих и сжимающих усилий, уравновешивающихся в микрообъек, имеющих размеры зерен, в разных слоях образца должны быть разны, вследствие различия относительных объемов W1 и W2 групп кристалюв с разными ориентациями, на что и указывают результаты магнитных мерений.

Московский институт инженеров железнодорожного транспорта им. И. В. Сталина

Поступило 20 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Becker, Zs. f. Phys., 62, 253 (1930); M. Kersten, Zs. f. Phys., 71, 553 (1931). С. Акулов, Л. В. Киренский, ЖТФ, 9, 13, 1145 (1939). ³ M. Kerstandlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Dzig, 1944. ⁴ H. C. Акулов, Н. Л. Брюхатов, ЖЭТФ, 3, 59 (1933); Л. Брюхатов, Зав. лаб., № 10, 42 (1933); N. Аки I о v, N. В гйсh а to v, Ann. f. s., 15, 741 (1932). ⁵ R. Вескег, W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin, 1939. Л. Брюхатов, Н. А. Гринчар, И. Я. Екамасов, Изв. АНСССР, сер. физ., № 10, 1237 (1958). ⁷ Ч. Баррет, Структура металлов, 1948. ⁸ H. Л. Брюхав, Л. В. Киренский, ЖЭТФ, 8, 198 (1938); N. В гйсh а to v, L. Кігеns ky, nn. Phys. USSR, 5, 1 (1938); N. L. В гйсh а to v, L. V. Кігеns ky, Phys. Zs. Sotunion, 12, 602 (1937). ⁹ Г. П. Дьяков, Изв. АНСССР, сер. физ., 11, № 6, 667 (7). ¹⁰ G. Greenough, Proc. Roy. Soc., A, 197, 556 (1949); G. Masing, Heyn, Wissensch. Veröff. Siemens Konz., № 3, 231 (1923); № 5, 135 (1926).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИ

т. н. буракова и т. н. вербицкая

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В СИСТЕМЕ $BaTiO_3-ZrO_2$

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 27 IX 1958)

Титанат бария и сегнетоэлектрические твердые растворы на его основ виде поликристаллической керамики получили значительное распрост нение в технике как конденсаторные материалы, пьезоэлектрики, а так как материалы для нелинейных элементов — варикондов. Добавление титанату бария небольших количеств цирконата бария, станната бару двуокиси циркония или окиси олова приводит к образованию сегнетоэле рических твердых растворов с резко выраженными нелинейными свой

зами $(^1)$.

При содержании вторых компонет в количествах до 15—20% элект ческие характеристики мало отличаются для составов, в которых цирко бария заменен двуокисью циркония, а станнат бария — окисью оло Технология изготовления материалов второй и четвертой системы про чем первой и третьей. В области малых концентраций вторых компон методом рентгенографического анализа установлено образование одной зы твердых растворов типа перовскита, переходящего по мере увеличен содержания второго компонента из тетрагональной модификации в по домоноклинную, ромбоэдрическую и кубическую (2). Предварительно п веденные оптические исследования этих систем показали, что возникающ материалы весьма сложны по составу, в них имеет место возникновение скольких фаз. В соответствии с этим наше исследование имело целью ус новить их оптические и морфологические характеристики. Объектом исс дования служили твердые растворы системы BaTiO₃ — ZrO₂, в котор содержание двуокиси циркония не превышало 20 мол. %. В дальнейц для краткости составы будем обозначать буквой Z с коэффициентом, ука вающим количество введенной двуокиси циркония в молярных процент

Твердые растворы системы BaTiO₃ — ZrO₂ изготовлялись методом рамической технологии из достаточно чистых материалов: карбонат бармарки ч. д. а., двуокись титана конденсаторная ТУ № 1448-54, двуок циркония техническая МП ТУ № 4357-53. Образцы прессовались в в дисков и обжигались в силитовых печах при температуре 1380 — 140 Изучение образцов производилось в прозрачных шлифах, несколько бо тонких, чем обычные петрографические, и в иммерсионных препаратах рошков при комнатной температуре. Поликристалличность, мелкозер стость и малая прозрачность образцов в шлифах сильно ограничивают оптическое изучение. Последнее сводилось преимущественно к качеств ной сравнительной характеристике силы двупреломления, характера по сания, полисинтетического двойникования и доменной структуры. По ш фам устанавливается фазовый состав, структура спеков, размеры зерен,

ристость и процентное содержание отдельных фаз.

Светопреломление и максимальный и минимальный показатели прелления определялись в иммерсии с S — Se-сплавами, в монохроматичест свете ($\lambda = 589 \, \text{мµ}$).

Изучение твердых растворов системы ВаТіО₃ — ZrO₂ позволило уставить характер зависимости оптических свойств фазовых компонентов от мического состава вещества и проследить за изменением самого фазового тава. В результате исследований получены следующие данные.

Все составы состоят из нескольких кристаллических фаз. Эти фазы нацятся в большинстве случаев в состоянии тесного взаимного прорастая. Лишь при составе с 20 мол. % ZrO2 фазы хорошо дифференцированы. Во всех образцах в ряду от ВаТіОз до образца 12 главным компонентом ляется светло-бурая двупреломляющая фаза с изометрической формой

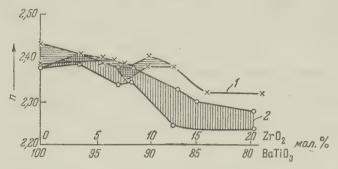


Рис. 1. Показатели преломления основной (1) и промежуточной (2) фаз в системе BaTiO₃—ZrO₂ при комнатной температуре

рен, с агрегатным, очень характерным погасанием (когда, собственно, блюдается не погасание, а лишь общее неполное затемнение зерен в шли-

У образца BaTiO₃ эта анизотропная фаза представлена тетрагональной цификацией. На это указывает характерная штриховка, полисинтетичее двойникование, хорошо видимое в иммерсии, и коноскопическое исслевание. Кристаллы этой фазы одноосные, отрицательные. Светопреломлее, измеренное в ориентированных разрезах, оказалось для $n_{\rm g}=2,43$ и $n_p = 2.38$. С увеличением количества введенной ZrO₂ сила двупреломия основной фазы падает и при добавке в 15% ZrO2 основными являются е две взаимно очень тесно прорастающие фазы: одна — со слабым двуеломлением и другая— оптически изотропная, кубическая. При 20 1. % ZrO₂ анизотропная фаза полностью замещается кубической. Подняя здесь отчетливо дифференцирована и представлена прозрачными исталлами с прямоугольными и шестиугольными очертаниями, с сечеем в среднем ~ 0.06 мм. Изотропная фаза присутствует также и в остальх составах, но в количествах, не превышающих 1%. В образцах с 3,5 Z Z изотропная фаза выделяется в форме крупных, с диаметром до 0,15 мм, углых образований.

Во всех изученных образцах присутствует еще вторая анизотропная а, тоже слегка окрашенная в светло-бурый цвет. Она заполняет прометки между зернами основной фазы. В отличие от последней она характеуется монокристалличностью, направленной ветвящейся формой, обувленной ее промежуточным расположением, и правильным, характери для монокристаллов погасанием. Эта фаза во всех образцах, за исклюием образца 20 Z, содержится в количестве не выше 5%, но при 20% 🕽 ее содержание составляет уже 24%. Благодаря хорошей прозрачности ифа и достаточным размерам зерен в образце 20 Z удалось установить, эта промежуточная фаза представлена двуосным отрицательным мателом со значительным двупреломлением и с большим углом оптических

i.

Во всех образцах была найдена также буровато-серая, малопрозрачная кловатая или тонкодисперсная фаза, приуроченная главным образом к

порам и залеченным трещинам; часто она имеет в шлифе вид тонких обл ных образований, перекрывающих значительную площадь зерен. В св с указанными особенностями этой фазы ни ее оптические характеристи ни ее количество не были установлены. Можно лишь сказать, что во в образцах она присутствует в незначительных количествах.

Двуокись циркония и двуокись титана в свободном виде в образцах обнаруживаются; при спекании они, очевидно, входят в решетку BaT с образованием твердых растворов переменного состава, что вызывает

нижение светопреломления последних.

Из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, следует, что показато преломления как основной, так и промежуточной фаз снижаются по мувеличения содержания двуокиси циркония.

 $\label{eq:Tadinu} T \mbox{ а б л и ц а}$ Таблица фазового состава образцов системы $\mbox{BaTiO}_3\mbox{--}\mbox{ZrO}_2$

		Основн.	анизотр	опн. фаза	. Пр	омежуточная фа	за
Наименование образцов	Точка Кюри, °С	n_g	n_p	Количест-	ng	n_p	Колич
BaTiO ₈ 3,5 Z 7 Z 8 Z 8 Z 40 Z 12 Z	120 100 85 80 70 60	≥2,43 2,41 ~2,39 2,38÷ 2,40÷ ~2,	2,38	95 98 98 98 98 97	2,38 2,33	$\begin{array}{c} \leqslant 2,38\\ 41 \div 2,39\\ 2,34 \div 2,37\\ 2,38 \div 2,35\\ 2,35\\ 2,25 \end{array}$	5 1 1— 1— 1— 3
15 Z 20 Z	40 12	Изотропн 2,38÷ 2,3	2,33	$\begin{array}{ c c c }\hline 97\left(\frac{50}{50}\right) \\ 76\end{array}$	2,30 2,28	$\geqslant 2,24$ 2,24	3 24

Примечание. Непрозрачная фаза в таблице не показана.

Промежуточная анизотропная фаза, содержание которой за исклинием состава 20 Z не превышает 5%, имеет более низкое по сравнени основной фазой светопреломление.

Изотропная фаза во всех исследуемых составах имеет высокое светог ломление, понижающееся по мере увеличения содержания ZrO₂. Для ставов 15 Z и 20 Z оно сохраняет постоянное значение.

Поступило 27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев, Н. И. Розгачев, ДАН 53 (1951). ² Т. Н. Вербицкая, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. М. ловьев, Кристаллография, № 3, 2 (1958).

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Н. А. КУРАШЕВА СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАШИХ ТРИЭТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ ГРУППЫ

Циклические диметилсилоксановые соединения синтезированы и описав ряде работ (1-3). Были синтезированы также смешанные циклические динения, содержащие диметилсилоксановые и алкил-арильные группы цикле (4-7).

В данной работе описывается синтез соединений, содержащих триилсилоксановые группы, следующей структуры (C₂H₅)₃ SiOSiCl₂ и их

евращение реакцией согидролиза с диметилдихлорсиланом в циклические единения. Синтез соединений, содержащих триэтилсилоксановую группу, лосуществлен по реакции (8):

$$\begin{array}{c} R \\ (C_2H_5)_3 \, \text{SiONa} + R \, \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 \text{SiOSi} \, (C_2H_5)_3 + \text{NaCl}. \end{array}$$

С помощью этой реакции были синтезированы: этил-(триэтилсилокси)-хлорсилан, метил-(триэтилсилокси)-дихлорсилан и фенил-(триэтилсилси)-дихлорсилан. Строение данных соединений, кроме аналитических нных, было подтверждено превращением их в ацетоксипроизводные поакции:

C1 OCOCH₃
$$R \longrightarrow Si \longrightarrow OSi (C_2H_5)_3 + 2CH_3 COOK \longrightarrow RSiOSi (C_2H_5)_3 + 2KC1.$$
C1 OCOCH₃ $OCOCH_3$

ойства полученных новых соединений приведены в табл. 1. Циклические метилсилоксаны, содержащие триэтилсилоксановые группы, были полуны с помощью реакции согидролиза:

Реакцию согидролиза проводили в избытке диметилдихлорсилана, добиясь введения максимального числа диметилсилоксановых групп в цикпоэтому все опыты проводились по данному уравнению. При изучении акции согидролиза было установлено, что при согидролизе метил-(триилсилокси)-дихлорсилана с диметилдихлорсиланомобразуется преимущестнно тетрамер-триэтилсилокси-гептаметилтетрасилоксан. Согидролиз этилриэтилсилокси)-дихлорсилана и фенил-(триэтилсилокси)-дихлорсилана с метилдихлорсиланом приводит к получению преимущественно тримеров, именно: (триэтилсилокси)-этилтетраметилтрисилоксана и (триэтилсилокфенилтетраметилтрисилоксана. Свойства соединений приведены в табл. 2.

		T-pa	20	.20	MR	D
Название соединения	Формула	кип., •С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	вы-	на
1. Этил-(триэтилсил- окси)-дихлорсилан	Cl C ₂ H ₅ SiOSi (C ₂ H ₅) ₃ Cl	51/2	1,4350	1,0143	66,6	66
2. Метил-(триэтилсил- окси)-дихлорсилан	CH ₃ SiOSi (C ₂ H ₅) ₃	189,5°	1,4270	1,0079	61,9	62
3. Фенил-(триэтилсил- окси)-дихлорсилан	C ₆ H ₅ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃	103,5— —104,5/3	1,4865	1,0786	82,0	81
4. Этил-(триэтилсил- окси)-диацетоксиси- лан	C ₂ H ₅ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃ OCOCH ₃ OCOCH ₃	91,5/3	1,4217	0,9945	78,4	78
5. Метил-(триэтилсил- окси)-диацетоксиси- лан	CH ₃ SiOSi(C ₂ H ₅) ₃ OCOCH ₃ OCOCH ₃	8486/3	1,4192	0,9972	73,7	73
 Фенил-(триэтилсил- окси)-диацетокси- силан 	$C_6H_5SiOSi(C_2H_5)_3$ OCOCH ₃	140/3	1,4696	1,06035	93,8	93

Таблица

				MR_1	0	Мол. в	sec.
Название соединения	Т-ра кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n_D^{20}	вычисл.	найд.	вычисл.	на
1. Триэтилсилоксигептаметил- тетрасилоксан	88—90/3	0,9629	1,4138	107,4	106,9	412	3:
2. Триэтилсилокси-этилтетраметил-трисилоксан	109—114/10	0,9554	1,4182	91,7	92,18	350	3
3. Триэтилсилокси-фенилтетра- метил-трисилоксан	114—120/1	1,0114	1,4548	108,8	107,7	4 02	3

Кроме аналитических данных, циклическая структура была подтверж на анализом в инфракрасном спектре.

Экспериментальная часть

1. Синтез этил-(триэтилсилокси)-дихлорсила в трехгорлую колбу с термометром, мешалкой и обратным холодильний загружали 26,6 г (0,163 м) этилтрихлорсилана в 75 мл С₆Н₆ и при пере 998

вании в течение 2 час. добавляли 25 г (0,163 м) триэтилсиланолята натн в 75 мл С₆H₆ при 36° в реакционной колбе; при этом выпал осадок. Потого, как весь силанолят был прилит, смесь перемешивали еще 3 часа без ревания, затем осадок отфильтровали, а фильтрат перегнали при понинном давлении. После удаления бензола, при т. кип. $51^{\circ}/2$ мм был делен этил-(триэтилсилокси)-дихлорсилан с выходом 61,8% от теории. 1,4350; d_4^{20} 1,0143; MR_D найдено 66,5; вычислено 66,6.

Найдено %: С 37,1; 37,24; Н 7,57; 7,69; Si 21,86; 21,80; Cl 27,05; 26,89 Н₂₀Si₂OCl₂. Вычислено %: С 37,1; Н 7,73; Si 21,7; Cl 27,4

- 2. Синтез метил-(триэтилсилокси)-дихлорсилаа. Аналогично из 16,2 г (0,108 м) метилтрихлорсилана и 16,6 г (0,108 м) иэтилсиланолята натрия в 110 мл С₆Н₆ получили 8,53 г метил-(триэтиллокси)-дихлорсилана. Выход составлял 33,2% от теории. Т. кип. 189,5°; 3 ,4270; d_4^{20} 1,0079; MR_D найдено 62,3; вычислено 61,9; мол. вес. найдено 4; вычислено 245.
- Найдено %: C 35,30; 35,20; H 7,51; 7,61; Si 22,57; 22,34; Cl 27,83; 28,05 Н₁₈Si₂OCl₂. Вычислено %: C 34,40; H 7,35; Si 22,85; Cl 28,9
- 3. Синтез фенил-(триэтилсилокси)-дихлорсина. Аналогично из 31,2 г (0,147 м) фенилтрихлорсилана и 22,66 г (0,147 м) фенилтрихлорсилана и 22,54 г фенилоиэтилсиланолята натрия в 150 мл бензола было получено 22,54 г фенилоиэтилсилокси)-дихлорсилана с т. кип. $103,5-104,5^\circ/3$ мм. Выход совъялл 49,8% от теории. $n_D^{20}1,4865$; $d_A^{20}1,0786$; MR_D найдено 81,6; вычисню 82,0; мол. вес найдено 302; вычислено 307.

Найдено %: С 46,59; 46,63; Н 6,81; 6,71; Si 18,91; 18,70; Cl 23,38; 22,86 Н₂₀Si₂OCl₂. Вычислено %: С 46,90; Н 6,51; Si 18,24; Cl 23,1

4. Синтез этил-(триэтилсилокси)-диацетоксилана. В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и обратным ходильником загружался этил-(триэтилсилокси)-дихлорсилан 25,0г (0,096 м), вводный уксуснокислый калий 18,9г (0,192 м) и 170 мл С₆Н₆. Далее смесь и перемешивании нагревали в течение 5 час. при $70-80^{\circ}$. Затем осадок фильтровывали, а фильтрат подвергали разгонке; после удаления бензопри $91,5^{\circ}/3$ мм было выделено 14,74 г этил-(триэтилсилокси)-диацетсисилана; выход составлял 50,0% от теории. $n_D^{20}1,4217; d_4^{20}0,9945;$ 13COO' найдено 37,71%; вычислено 38,6%; MR_D найдено 78,1; вычислено 4.

Найдено %: С 46,83; 46,87; Н 8,54; 8,61; Si 18,54; 18,59 С₁₂Н₂₆Si₂O₅. Вычислено %: С 46,90; Н 8,50; Si 18,30

5. Синтез метил-(гриэтилсилокси)-диацетокси-лана. Аналогично из 14,64 г (0,06 м) метил-(триэтилсилокси)-клорсилана, 11,7 г (0,12 м) безводного уксуснокислого калия в 150 мл H_6 было получено 5,71 г метил-(триэтилсилокси)-диацетоксисилана при кип. 84—86°/3 мм. Выход составлял 32,8% от теории. d_4^{20} 0,9972; n_D^{20} 1,4192; R_D найдено 73,9; вычислено 73,7; CH_3COO' найдено 39,45%; вычислено 04%.

Найдено %: С 46,09; 46,23; Н 8,55; 8,66; Si 19,39; 19,09 С₁₁Н₂₄Si₂O₅. Вычислено %: С 45,20; Н 8,23; Si 19,18

6. Синтез фенил- (триэтилсилокси) - диацетоксилана. Аналогично из 34,12 г (0,111 м) фенил-(триэтилсилокси)-

дихлорсилана, 21,8 г (0,222 м) безводного уксуснокислого калия в 200 С₆Н₆ было получено 31,44 г фенил-(триэтилсилокси)-диацетоксисила при т. кип. $140^\circ/3$ мм. Выход составлял 79,5% от теории. n_D^{20} 1,46 d_4^{20} 1,06035; MR_D найдено 93; вычислено 93,8; СН₃СОО′ найдено 33,22 вычислено 33,35%.

Найдено %: С 53,82; 53,60; Н 7,45; 7,42; Si 15,84; 16,01 $C_{16}H_{26}Si_2O_5$. Вычислено %: С 54,4; Н 7,35; Si 15,81

7. Согидролиз диметилдихлорсилана и эти (триэтилсилокси)-дихлорсилана. В трехгорлую колбу мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 400 $\rm H_2O$ и 200 мл серного эфира, затем при сильном перемешивании вводи смесь хлоридов 59,54 г (0,23 м) этил-(триэтилсилокси)-дихлорсилана и 18 (1,16 м) диметилдихлорсилана при $\sim 40^\circ$. После введения хлоридов см перемешивали еще 3 часа, после чего ее промывали водой до отрицате ной реакции на хлор-ион. Затем сушили над безводным сульфатом натр После чего удаляли серный эфир и жидкость подвергалась перегонке понижениом давлении. При перегонке была выделена фракция, т. к $109-114^\circ/10$ мм — 13,0 г. Выход составлял 30,06% от теории. n_D^{20} 1,41 d_1^{20} 0,9554; MR_D найдено 92,18, вычислено 91,7; мол. вес найдено 321, вы слено 352.

Найдено %: С 40,37; 40,35; Н 9,56; 9,61; Si 31,62; 31,38 $C_{12}H_{32}Si_4O_4$. Вычислено %: С 40,90; Н 9,10; Si 31,8

8. Согидролиз диметилдихлорсилана и метил-(триэти силокси)-дихлорсилана. Аналогично при согидролизе 66,62 г (0,272 и 176 г (1,360 м) метил-(триэтилсилокси)-дихлорсилана была получе фракция $88-90^\circ/3$ мм -32,02 г. Это составляет 26,6% от теор n_D^{20} 1,4138; d_4^{20} 0,9629; MR_D найдено 106,9; вычислено 107,4; мол. найдено 390; вычислено 412.

Найдено %: С 38,28; 38,43; Н 8,72; 8,58; Si 33,89; 33,60 $C_{13}H_{36}Si_5O_5$. Вычислено %: С 37,9; Н 8,72; Si 34,00

9. Согидролиз диметилдихлорсилана и фенил-(тр этилсилокси)-дихлорсилана. Аналогично при согидролизе 94, (0,307 м) фенил-(триэтилсилокси)-дихлорсилана и 198 г (1,53 м) димети дихлорсилана была выделена фракция $114-120^\circ/1$ мм — 34,85 г. 3 28,2% от теории. n_D^{20} 1,4548; d_4^{20} 1,0114; MR_D найдено 107,7; вычисле 108,8; мол. вес найдено 394; вычислено 402.

Найдено %: С 46,36; 46,33; Н 8,04; 8,07; Si 28,00; 28,18 $C_{16}H_{32}Si_4O_4$. Вычислено %: С 47,7; Н 7,96; Si 27,90

Поступило 3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Patnode, D. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., 68, 3, 358 (1946). ² Dona L. Bailey, Chem. Abstr., 14651 (1958); Brit. pat. 788983, Jan. 8, 1958. ³ P. 5 mons, Germ. pat. 888851, Sept. 7, 1953. Chem. Abstr. 12895 (1958); ⁴ A. Л. Клбанский и др., ЖОХ, 27, № 12, 3321 (1957). ⁵ R. Liwis, J. Am. Chem. Soc., 1115 (1948). ⁶ ОкаwаТапаschi, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, № 6, 608 (1957). ⁷ А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, Хим. наука и пром., 111, № 2, (1958). ⁸ В. С. Чугунов, совещ. Химия и практическое применение кремний соед., Л., 1, 1958, стр. 169.

RNMNX

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Т. И. ЧЕРНЫШЕВА

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ТРИБЕНЗИЛСИЛАНА К ОЛЕФИНАМ

Изучение реакции присоединения гидридсиланов к непредельным угледородам в последние годы привлекает внимание большого числа исслезателей. Применение таких катализаторов, как платинированный уголь никель Ренея (2), платинохлористоводородная кислота (3), значительно сширило возможности использования этой реакции для синтеза крем-

йорганических соединений различного строения.

Настоящая работа, являющаяся продолжением наших исследований области изучения реакций образования мономерных кремнийорганичеих соединений присоединением гидридсиланов к непредельным углевородам ($^{4-10}$), посвящена изучению реакции присоединения трибензилсилана олефинам. Трибензилсилан присоединялся к пентену-1, гексену-1, тену-1, нонену-1 и децену-1. В качестве катализатора реакции применясь платинохлористоводородная кислота.

Проводя реакции при соотношении олефинов и трибензилсилана 1:3 1:4 в течение 2—3 час. при 100—120°, были получены с 50—60% выхоми трибензилалкилсиланы. Полученные трибензилалкилсиланы предавляют собою вязкие жидкости с высокой температурой кипения. С роом алкильного радикала трибензилалкилсиланов удельный вес их уменьется. Удельный вес трибензилпентилсилана и трибензилгексилсилана льше единицы. Физико-химические свойства полученных трибензилкилсиланов приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Т-ра ки	пения	d ²⁰	n_D^{20}	MR_D			
Соединение	°C	мм рт. ст.	$a_{I_{\underline{k}}}$	n_D	выч.	найд.		
H ₅ CH ₂) ₈ SiC ₅ H ₁₁ H ₅ CH ₂) ₈ SiC ₆ H ₁₃ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₈ H ₁₇ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₉ H ₁₉ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₁₀ H ₂₁	205—207 253—255 259—260 260—261 263—265	1 5 5 5 5	1,0161 1,0023 0,9903 0,9857 0,9811	1,5768 1,5692 1,5598 1,5587 1,5573	121,52 126,15 135,41 140,04 144,67	121,46 126,42 135,27 140,37 145,20		

Для выяснения порядка присоединения трибензилсилана к олефинам ми встречным синтезом был получен ряд трибензилалкилсиланов по реции:

$$RSiCl_3 + C_6H_5CH_2Li \rightarrow RSi(CH_2C_6H_5)_3$$
,

 $e R - C_6H_{13}; C_8H_{17}; C_9H_{19}.$

Сходимость физико-химических свойств соединений, полученных реакей присоединения трибензилсилана к олефинам и литийорганическим нтезом (табл. 2), дает нам право считать, что присоединение трибензил-

Продукт,	получен присоедн		кцией		Продукт, полученный литийор ническим синтезом					
т-ра кипения			Соединение	т-ра кип	ения					
°C	мм. рт. ст.	$d_{\underline{4}}^{20}$	n_D^{20}		°C	мм. рт. ст.	d_{4}^{20}	n		
253—255 259—260 260—261	5	1,0023 0,9903 0,9857	1,5598	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₆ H ₁₃ (C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₈ H ₁₇ (C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ SiC ₉ H ₁₉	254—255 258—262 259—262	5 5 5	7	1,00 0,99 0,98		

силана к олефинам, в выбранных нами условиях, протекает протыв прима Марковникова:

 $(C_6H_5CH_2)_3SiH + RCH = CH_2 \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3SiCH_2CH_2R.$

Экспериментальная часть

нам. Реакции присоединения трибензилсилана к олефнам проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, темометром и капельной воронкой. Трибензилсилан и олефин помеща в колбу и нагревали при перемешивании до 60°. Затем добавляли по капл (10%) раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спите. Смесь начинала быстро разогреваться. Раствор платинохлористоводородной кислоты прибавлялся с такой скоростью, чтобы температура регионной смеси не была выше 110°. Затем смесь нагревали в течение 2—3 часпри 100—120° и подвергали фракционированию.

Трибензилсилан получался при взаимодействии трихлорсилана с м нийбромбензилом. К магнийбромбензилу, полученному из 50 г (2,10 мол магния и 253 г (2,0 моля) хлористого бензила, приливали по каплям 8 (0,6 моля) трихлорсилана. Получено 131 г (выход 74%) трибензилсилат Т. пл. 89—90° (лит. данные (10), т. пл. 90—91°). Пентен-1, гексен-1, октен нонен-1 и децен-1 были получены пиролизом соответствующих ацетатов п 450—500° и по своим свойствам соответствовали литературным данным

Трибензил пентилсилан. Из 30 г (0,1 моля) трибензилси на и 30 г (0,4 моля) пентена-1 в присутствии 1 мл раствора платинохлорис водородной кислоты получили 23,3 г (выход 62,2%) трибензилпентилсила Т. кип. 205-207° при 1 мм.

Найдено %: С 83,60; 83,68; Н 8,72; 8,68 С₂₆Н₃₂Si. Вычислено %: С 83,87; Н 8,60

Трибензилгексилсилан. Из 30 г (0,1 моля) трибензилсили 33 г (0,4 моля) гексена-1 в присутствии 1 мл раствора платинохлорис водородной кислоты получили 19,4 г. (выход 51,8%) трибензилгексилсина. Т. кип. 253—255° при 5 мм.

Найдено %: С 83,90; 83,89; Н 8,78; 8,65 $C_{27}H_{34}Si.$ Вычислено %: С 83,93; Н 8,80

Трибензилоктилсилан. Из 30 г (0,1 моля) трибензилсил в 40 г (0,4 моля) октена-1 в присутствии 1 мл раствора платинохлористо дородной кислоты получили 14,4 г (выход 46,4%) трибензилоктилсила Т. кип. 259—260° при 5 мм.

Найдено %: С 83,94; 83,77; Н 9,34; 9,40 С $_{29}$ Н $_{38}$ Si. Вычислено %: С 84,06; Н 9,13

Трибензилнонилсилан. Из 20 г (0,06 моля) трибензилсина и 25 (0,2 моля) нонена-1 в присутствии 1 мл раствора платинохлорие 4002

ородной кислоты получили 12,2 г (выход 43,6%) трибензилнонилсилана. кип. 260—261° при 5 мм.

Найдено %: С 84,13; 84,11; Н 9,38; 9,42 С₃₀Н₄₀Si. [Вычислено %: С 84,11; Н 9,36]

Трибензилдецилсилан. Из 30 г (0,1 моля) трибензилсилаи 40 г (0,3 моля) децена-1 в присутствии 1 мл раствора платинохлористодородной кислоты получили 27,3 г (выход 62,01%) трибензилдецилсила-Т. кип. 263—265° при 5 мм.

Найдено %: С 84,14; 83,79; Н 9,49; 9,63 С $_{81}$ Н $_{42}$ Si. Вычислено %: С 84,18; Н 9,54 $^{\prime\prime}$

б) Получение трибензилалкилсиланов литийо рическим синтезом. К литийбензилу, полученному из хлориюто бензила и лития, прибавляли алкилтрихлорсиланы. После отгонки ира реакционную массу нагревали при температуре 80—100° в течение час. После охлаждения добавляли эфир, удаляли непрореагировавший и реакционную массу разлагали водой. Эфирную вытяжку сушили

ористым кальцием и разгоняли.

Гексилтрихлорсилан, октилтрихлорсилан и нонилтрихлорсилан были лучены реакцией присоединения трихлорсилана к гексену-1, октену-1 нонену-1. В качестве катализатора применялась перекись бензоила (7). Трибензилгексилсилан. Из 5 г (0,7 моля) лития, 50 г 4 моля) хлористого бензила и 24 г (0,1 моля) гексилтрихлорсилана полули 30 г (выход 30,7%) трибензилгексилсилана.

Трибензилоктилсилан. Из 3,5 г (0,5 моля) лития, 40 г 3 моля) хлористого бензила и 26 г (0,1 моля) октилтрихлорсилана полу-

ли 42,7 г (выход 31,0%) трибензилоктилсилана.

Трибензилнонилсилан. Из 14 г (2 моля) лития, 120 г моль) хлористого бензила и 79 г (0,3 моля) нонилтрихлорсилана получили 3 г (выход 31,4%) трибензилнонилсилана.

Институт нефтехимического синтеза Академии наук СССР Поступило 3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Wagner, C. O. Strother, USA Pat. 2, 632, O13, Chem. Abstr. 2760 (1954). Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 784 (1956). ³J. Speier, Webster, G. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 794 (1957). ⁴A. B. Топчиев, С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН, 86, 965 (1952). ⁵H. C. Наметкин, В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, 93, 285 (1953). ⁶A. B. Топчиев, С. Наметкин, Т. И. Чернышева, С. Г. Дургарьян, ДАН, 110, 97 (1956). ⁴A. B. Топчиев, Т. И. Чернышева, ДАН, 111, № 1 (1956). ⁴A. B. Топчиев, Т. И. Чернышева, ДАН, 114, 326 (1957). ⁴A. B. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Черныева, ДАН, 118, 517 (1958). ¹⁰ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Черныева, ДАН, 118, 517 (1958). ¹⁰ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Черныева, ДАН, 118, 517 (1958). ¹⁰ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Черныева, ДАН, 15, 552 (1950). ¹¹ А. Reilly, Н. Розt, Org. Chem., 15, 552 (1950).

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и В. Н. ДРОЗД

ФЕРРОЦЕНИЛБОРНАЯ И 1,1'-ФЕРРОЦЕНИЛЕНДИБОРНАЯ КИСЛОТЫ И ИХ РЕАКЦИИ

При действии смеси литий- и дилитийферроценов (1) на борно-*н*-бутил вый эфир нами получена смесь ферроценилборной и 1,1'-ферроцениленд борной кислот. Эти кислоты из реакционной смеси извлекаются щелочь Разделение кислот основывается на легкой растворимости в эфире монокислотовым при водерением при водер

ты и нерастворимости диборной кислоты ферроцена.

Ферроценилборная кислота по своим химическим свойствам подобарилборным кислотам. Так, при гидролизе в присутствии ZnCl₂ она даферроцен; с сулемой легко образует хлористую ферроценилртуть, разописанную одним из нас, Э. Г. Переваловой и О. А. Несмеяновой (¹), а хлорной и бромной медью — хлорферроцен и полученный уже упомянуми авторами (²) действием брома на диферроценилртуть бромферроцен. Тже путем получаются и дигалоидные производные ферроцена из 1,1'-ферценилендиборной кислоты.

Таким образом, в настоящее время становятся известными все три могалоидферроцена — хлор-, бром- и йодферроцен — и все три гетероани лярные дигалоидферроцены. При этом данная работа вносит уточнен в свойства дибромферроцена — через ферроценилендиборную кислоту

получен в более чистом, кристаллическом виде.

Интересно, что при взаимодействии ферроценилборной кислоты с ам ачным раствором окиси серебра образуется ферроцен и диферроценил, в время как для фенилборной кислоты известен гидролиз до бензола под д ствием этого реагента, а для алкилборных кислот — сдваивание и дисп порционирование радикалов.

Экспериментальная часть

1. Ферроценилборная и 1,1'-ферроцениленд борная кислоты. Реакция проводится в токе чистого сухого азс В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной ронкой и трубкой для ввода азота, введен эфирный раствор 92 г борно тилового эфира, и колба помещена в баню с твердой углекислотой и аце ном. При перемешивании медленно прибавлялся эфирный раствор фер цениллития, полученный при металлировании 17,6 г ферроцена н-бутил тием (из 39 г хлористого н-бутила и 7,6 г лития, общий объем раствора с ло 240 мл). Реакционная смесь перемешивалась до тех пор пока баня не грелась до компатной температуры и затем была оставлена на ночь. По этого смесь была разложена 10%-й H₂SO₄. Эфирный раствор обработан с чала 40 мл 10%-го раствора КОН, затем дважды по 10 мл и пять раз 40 мл раствора КОН. Щелочные вытяжки дважды промыты небольшим личеством эфира и подкислены 10%-й Н2SO4. Первая щелочная вытях содержала в основном 1,1'-ферроценилендиборную кислоту. Послед после подкисления была отфильтрована, промыта водой до нейтраль реакции по конго, еще влажная тщательно промыта эфиром и высуш 1004

акуум-эксикаторе над 65%-й H₂SO₄. Получено 2,90 1,1'-ферроцениленборной кислоты.

Щелочные вытяжки, с четвертой по восьмую, содержали почти чистую роценилборную кислоту. После подкисления ферроценилборная кислобыла отфильтрована, промыта водой до нейтральной реакции по конго и сушена над 65%-й H₂SO₄. Получено 6,06 г кислоты, слегка загрязненной

илборной кислотой.

Вторая и третья щелочные вытяжки содержали смесь моно- и диборной слот. Их разделение основывается на легкой растворимости в эфире моборной и нерастворимости диборной кислоты. Смесь кислот отфильтрома, промыта водой до нейтральной реакции по конго и высушена 65%-й H₂SO₄. После тщательной промывки эфиром было получено еще 4 г 1,1'-ферроценилендиборной кислоты. После испарения эфира получе дополнительно еще 0,72 г ферроценилборной кислоты.

Ферроценилборная кислота перекристаллизована из воды. Общий вы

д 5,50 г (26% от теории, считая на взятый ферроцен).

Найдено %: С 52,15; 52,31; Н 4,75; 4,94; В 4,70; Fe 24,26 С₁₀Н₁₁FeBO₂. Вычислено %: С 52,24; Н 4,92; В 4,71; Fe 24,29

Ферроценилборная кислота— желтое кристаллическое вещество, не еющее четкой температуры плавления, при внесении в заранее нагретый ок т. пл. 143—148 (в запаянном капилляре); в зависимости от скорости гревания т. пл. может сильно меняться. Кислота мало растворима в петлейном эфире, хорошо растворима в бензоле, хлороформе, ацетоне, спирти

Общий выход 1,1'-ферроценилендиборной кислоты 3,34 г (13% от теории, итая на взятый ферроцен). Эта кислота перекристаллизовывается из воды большими потерями.

Найдено %: С 43,61; 43,67; Н 4,64; 4,81; В 7,68; 7,77 С₁₀Н₁₂FeB₂O₄. Вычислено %: С 43,88; Н 4,42; В 7,91

1,1'-Ферроценилендиборная кислота растворима в спиртах, мало раство-

ма в ацетоне, не растворима в эфире. Т. разл. 180°.

Гидролиз ферроценилборной кислоты в притствии ZnCl₂. К горячему раствору 0,15 г ферроценилборной кислов 15 мл воды добавлен раствор 0,15 г ZnCl₂. Смесь кипятилась до тех пор ка отгонялся ферроцен. Получено 0,10 г ферроцена с т. пл. 168—170° 2% от теории). После перекристаллизации из метилового спирта пл. 172—174°. Смешанная проба с заведомым ферроценом плавится при той

е температуре. В этих же условиях гидролизуется до ферроцена и 1,1'-ферроценилен-

борная кислота.

2. Хлористая ферроценил ртуть. К горячему раствору 16 г ферроценилборной кислоты в 20 мл воды добавлен водноацетоновый створ 0,19 г сулемы. Тотчас выпал желтый осадок. После нагревания в мение нескольких минут хлористая ферроценилртуть отфильтрована, омыта водой и высушена в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Получено 0,22 г ористой ферроценилртути (76% от теории) с т. разл. 190—192°. После рекристаллизации из ксилола т. пл. 192—194° (с разл.).

йдено %: С 28,52; 28,39; H 2,20; 2,09; Cl 9,04; 8,79; Hg 47,44; 47,44; Fe 13,15; 13,09 С₁₀Н₉FeHgCl. Вычислено %: С 28,52; H 2,15; Cl 8,42; Hg 47,64; Fe 13,26

3. Хлорферроцен. К 0,25 г ферроценилборной кислоты в 50 мл ды, помещенным в колбу, снабженную нисходящим холодильником, довлен раствор 0,30 г CuCl₂·2H₂O в 5 мл воды. При кипячении реакционной смеси отгонялся с паром хлорферроцен. Последний экстрагирован эфиро эфир испарен, получено 0,20 г (84% от теории) хлорферроцена с т. пл. 55 55°; после перекристаллизации из спирта т. пл. 59—60°.

Найдено %: С 54,40; 54,47; Н 4,42; 4,30; Сl 16,16; 16,36 Fe 25,27; 25 С₁₀Н₉FeCl. Вычислено %: С 54,47; Н 4,12; Сl 16,08; Fe 25,33

Хлорферроцен — желтое кристаллическое вещество, хорошо расти

ряющееся в органических растворителях.

Аналогично получены бромферроцен, 1,1'-дихлорферроцен и 1,1'-д бромферроцен, представляющие собой желтые кристаллические вещест перегоняющиеся с водяным паром; хорошо растворяющиеся в органическ растворителях.

4. Бромферроцен. Из 0,16 г ферроценилборной кислоты в 35 воды и 0,50 г бромной меди в 5 мл воды получено 0,15 г (80% от теории) броферроцена с т. пл. 28—30°. После перекристаллизации из спирта т. 1

32—33°.

Найдено %: С 45,53; 45,75; H 3,43; 3,43; Fe 21,04; 20,87; Br 30,11; 29 С₁₀Н₉FeBr. Вычислено %: С 45,34; H 3,42; Fe 21,08; Br 30,17

5. 1,1'-Дихлорферроцен. Из 0,50 г 1,1'-ферроценилендибо ной кислоты в 175 мл воды и 3 г хлорной меди получено 0,35 г 1,1'-дихлоферроцена (75% от теории) с т. пл. $69-71^\circ$. После перекристаллизации из вного спирта т. пл. $75-77^\circ$.

Найдено %: С 47,54; 47,33; Н 3,22; 3,29; Сl 27,46; 27,63; Fe 21,98; 22 $C_{10}H_8$ FeCl₂. Вычислено %: С 47,12; H 3,16; Cl 27,82; Fe 21,91

6. 1,1'-Д и б р о м ф е р р о ц е н. Из 1 г 1,1'-ферроценилендибо ной кислоты и 5 г бромной меди получено 0,95 г 1,1'-дибромферроцена (76 от теории) с т. пл. $42-44^{\circ}$. После перекристаллизации из спирта т. г $50-51^{\circ}$.

Найдено %: С 35,21; 35,24; Н 2,42; 2,43; Fe 16,48; 16,33; Вг 45, С₁₀Н₈FeBr₂. Вычислено %: С 34,92; Н 2,35; Fe 16,24; Вг 46,

7. В заимодействие ферроценилборной кислты с аммиачным раствором окиси серебра. Д ферроценилборной кислоты в водобавлен избыток аммиачного раствора окиси серебра. Реакционная смекипятилась в течение нескольких минут, при этом выделялось металлическ серебро. Затем реакционная смесь экстрагирована эфиром. Эфир отогна К остатку, высушенному в вакуум-эксикаторе над Р2О₅, добавлен петроленый эфир. В последнем растворился ферроцен и незначительное количест диферроценила, в нерастворившейся части после многократного промыния петролейным эфиром — диферроценил. Получено 0,15 г (31% от теориферроцена с т. пл. 172°. Диферроценил перекристаллизован из спир Получено 0,25 г (52% от теории) диферроценила с т. разл. 230°.

Найдено %: С 65,10; 65,05; Н 5,12; 5,19; Fe 30,07; 30,04 $C_{20}H_{18}Fe_2$. Вычислено %: С 64,92; H 4,90; Fe 30,19

Определен молекулярный вес: найдено 376, 360; вычислено для дифроценила 370.

Диферроценил плохо растворим в петролейном эфире, хорошо — в б золе, толуоле, диоксане и тетрагидрофуране.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 16 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Р. В.Головня, О. А. Н смеянова, ДАН, 97, № 3, 459 (1954). ² А. Н. Несмеянов, Э.Г.Пер валова, О. А. Несмеянова, ДАН, 100, № 6, 1099 (1955). 1006

ХИМИЯ

О. А. НЕСМЕЯНОВА и Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА

ДИФЕРРОЦЕНИЛ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 IV 1959)

Мы исследовали распад диферроценилртути в присутствии палладиевой

ни с целью получения диферроценила.

Разуваев и Котон (1) показали, что при нагревании ртутноорганических динений с порошками металлов без растворителя происходит сдваивание икалов. Так, в случае дифенилртути с хорошим выходом образуется ренил.

В нашем случае диферроценил образовался лишь с небольшим выходом, сновным продуктом реакции был ферроцен *; кроме того, были получены астворимые в органических растворителях вещества, являющиеся, ветно, ферроценовыми полимерами.

Таблица 1

	Коли	чество, г			Выход							
NoNo			Время	T-pa,	ферроц	ена	диферроценила					
опытов	Pd	дифферро- ценилрту- ти	нагрева-	°C	r	%	г	%				
1	1,42	1,5	5 1	170 320	0,36	37	0,06	6,2				
2	1	1	5 0,5	250 300	0,24	36	0,04	6,2				
3 4 5 6	1 1 1,3 0,79	1 2,69 2,37	5 29 5 5	250 115 250 250	0,30 0,11 0,87 0,60	46 16,5 49 40	0,03 0,01 0,11 0,05	4,2 1,5 6,3 3,5				

Появление ферроцена в этой реакции может быть объяснено, по-видиму, лишь диспропорционированием промежуточно получающихся ференильных радикалов с образованием ферроцена и ферроценового полива или диферроценилена

$$\begin{array}{c} 2 \ (C_5H_5FeC_5H_4)_2Hg \overset{Pd}{\to} 4C_5H_6FeC_5H_4 + 2Hg \\ \\ 4 \ C_8H_5FeC_5H_4 \overset{.}{\to} 2 \ (C_5H_5)_2Fe + C_5H_4 - C_5H_4. \\ Fe \qquad Fe \\ C_5H_4 - C_5H_4 \end{array}$$

В серии опытов (проведенных в запаянных ампулах, без растворителя), кличавшихся температурными условиями и количеством катализатора, коды ферроцена и диферроценила колебались соответственно от 16 до и от 1,5 до 6,3% (см. табл. 1). Ферроцен и диферроценил отделялись от друга хроматографически на окиси алюминия; первый элюировался

^{*} Ранее $(^2,^3)$ мы наблюдали образование ферроцена при проведении обменных реакций изводных ферроцена в среде водородсодержащих растворителей.

петролейным эфиром, второй — смесью (2:1) петролейного эфира с б

Паличие ферроценовых полимеров в продуктах реакции было показа нами следующим способом. Остаток после обработки реакционной сме органическими растворителями (в том числе горячим ксилолом для уда ния диферроценилртути) содержал, судя по весу, не только палладий ртуть, образовавшуюся в результате реакции, но и органическую час причем вес этой части был равен весу выделенного ферроцена (как это следует по уравнению реакции). Анализ нерастворимого остатка на угрод и водород дал соотношение углерода и водорода такое же, как в дифроценилене или ферроценовом полимере.

Диферроценил представляет собою оранжевое кристаллическое вег ство, хорошо растворимое в бензоле, хуже — в петролейном эфире, эфі

и спирте; кристаллизуется из спирта.

Найдено %: С 64,97; 65,16; Н 5,07; 5,25; Fe 29,59; 29,83 $C_{20}H_{18}Fe_2$. Вычислено %: С 64,91; Н 4,91; Fe 30,18

Термически диферроценил менее стоек, чем ферроцен. При нагреванон начинает темнеть при 205° и около 230° плавится с частичным разложнием, при этом ферроцен не образуется, как мы показали специальным от том. Так, после нагревания диферроценила в запаянной ампуле в течег 5 час. при 250° было выделено 80% исходного диферроценила. Феррог в продуктах разложения обнаружен не был. Следовательно, получающий при каталитическом расщеплении диферроценилртути ферроцен не явлется продуктом термического разложения диферроценила.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 10 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, 3, 792 (1933). ² А. Н. Несмеян Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, 100, 1099 (1955). ³ А. Н. 1 смеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, 119, 288 (19

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО и Г. В. ОДАБАШЯН

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ ИЗ ДИХЛОРСИЛАНА

Обнаруженная нами (1,2) высокая реакционная способность метилилдихлорсиланов в реакциях каталитического присоединения к ненасыным соединениям давала основания полагать, что дихлорсилан, у коого стерический эффект заместителей сведен по сравнению с алкиллорсиланами к минимуму, в реакциях по первой Si — Н связи будет

ма реакционноспособным соединением.

Вместе с тем, изучение превращений дихлорсилана сулило открыть новозможности, интересные как с теоретической, так и прикладной точек ия. В литературе описано использование дихлорсилана для синтеза илсиланхлоридов (3) лишь реакцией их термической и каталитической консации с бензолом при высоких температурах (300—500°) и давлениях—280 атм). Дихлорсилан использован также для синтеза трифторпропили-и-(трифторпропил)-дихлорсиланов реакцией присоединения к трифторпилену под влиянием ультрафиолетового света (4). Хотя эти реакции озволяют получать весьма интересные мономеры, однако их шиое препаративное использование связано с рядом трудностей, обусленных необходимостью работы с высокими давлениями, чистыми соединями, свободными от ингибиторов радикальных реакций, и другими ограениями.

Наличие в дихлорсилане двух связей Si—H давало основания ожидать азования двух рядов соединений — RSiHCl2 и R2SiCl2. При исследоватермической конденсации дихлорсилана с C6H5Cl и CH2 = CHCl, а же каталитического присоединения дихлорсилана к ненасыщенным соениям, мы наблюдали образование, в зависимости от условий проведеопытов как RSiHCl2, так и R2SiCl2. Нас особенно интересовали соедиля типа RSiHCl2 и, в первую очередь, C6H5SiHCl2, так как они открыи путь к синтезу новых мономеров строения RR'SiCl2 с разноименными икалами у атома кремния, в частности фторсодержащих мономеров. мотря на довольно жесткие температурные условия реакции (600—680°) илдихлорсилан является главным продуктом, получающимся в смеси енилтрихлорсиланом и дифенил-дихлорсиланом. Общий выход фениланхлоридов в изученных нами условиях достигал 50% от теоретического—83% на вступивший в реакцию Cl2SiH2). Результаты проведенных наопытов представлены в табл. 1.

Дихлорсилан при температурах 535—545°С вступает также в реакцию мической конденсации с хлористым винилом. Единственным твердо усъвленным продуктом реакции был винилдихлорсилан, полученный с одом в 20%. Образование смеси высококипящих продуктов реакции вывает на сложный характер реакции дихлорсилана с хлористым вини. Таким образом можно считать доказанной возможность получения анов типа RSiHCl₂ из дихлорсилана и RCl даже в жестких температурусловиях, что существенно расширяет возможности реакции термиче-

1009

Отношение	кания	в реакци- °С	конденсата	Продукты разгонки в грам- мах						1M-	ro,	хода эстиче счита: SiH ₂ в	ско- в на	фенилси• на взятый	д фенилси- в на прореа- Cl ₂ SiH ₂ в %	The warmen of
C1 ₂ SiH ₂ C ₆ H ₅ Cl в г (мол)	Время пропускания смеси в час.	Температура 1	Количество кс в г	Cl ₂ SiH ₂	Cl.SiH	C,He	C,H,Cl	C,H,SiCl2H	(CeH6)2SiCl2	C,H,SiCl3	G,H,SiCl2H	(C ₆ H ₆) ₂ SiCl ₂	C ₆ H ₆ SiCl ₃	Общий выход ланхлоридов Cl ₂ SiH ₂ в %	Общий выход ланхлоридов гироваеший С	Current to the control of
	1	1						1				}	1			1
30,5 (0,3)	2,5	630÷635	65,5	10,5	2,0	2,0	21,0	12,5	6,0	_	24,0	8,0	waters	32,0	49,0	6
40,5 (0,4)	2,5	660-680	82	8,0	6,0	9,0*	13,5	17,0	5,2	8,5	24,5	5,0	10,0	39,5	49,0	6
30,5 (0,3)	3,0	618÷623	67	12,5	2,0	4,5	22,0	14,0	3,5	_	26,5	4,5	_	31,0	52,5	6
50.5 (0.5)	4,0	660÷680	159	18,0	5,0	18,5*	35,0	18,3	10,2	26,6	21,0	8,0	25,0	54,0	83,0	ē
25,5 (0,25) 68 (0,6)	5,0	636÷638	85,5	8,0	3,5	8,0*	32,0	11,0	6,5	10,0	24,5	10,0	18,5	53,0	77,0	ē
- (-1-)		•														

^{*} В этих опытах образовывалось незначительное количество дифенила.

Табли по Γ_2 Присоединение Cl_2 SiH $_2$, C_6 Н $_5$ SiHCl $_2$ и n-FC $_6$ Н $_4$ SiHCl $_2$ к непредельным соединениям сутствии $\mathrm{0.1}$ M раствора H_2 РtCl $_6$ · $\mathrm{6H}_2$ Ов изопропиловом спирте

Nene onbitob	Исходные реагенты	Количест- во, г (мол)	Konnyectbo, H2PtCle, mn	Температура реакции, °C	Максимальное лавл., ати	Время реакции, час.	Вес продуктов реакции, г	Продукты присоединения
1 2	Cl_2SiH_2 $CH_2=CH_2$ Cl_2SiH_2	20 (0,2) 5,6 (0,2) 18 (0,18) 10 (0,36)	0,1		15 15	0,25 0,34		$C_2H_6SiCI_2H$ $(C_2H_6)_2SiCI_2$ $(C_2H_6)_2SiCI_2$
3	$CH_2=CH_2$ Cl_2SiH_2 $CH_2=CHCH_8$	10 (0,36) 18,2 (0,18) 7,6 (0,18)	0,15		7		25,6	C ₂ H ₇ SiCl ₂ H
4	Cl ₂ SiH ₂ CH ₂ =CHCH ₃	16,2 (0,16) 13,5 (0,32)	0,1	20	7		30,0	(C ₈ H ₇) ₂ SiCl ₂
5	Cl ₂ SiH ₂ CH ₂ =CHCH ₂ OCF ₂ CFClH	14,3 (0,14) 21 (0,12)	0,15	88	5,5	1,5	32,5	H Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CFClH
6	Cl ₂ SiH ₂ CH ₂ =CHCH ₂ OCF ₂ CFClH	10,1 (0,10) 35 (0,2)	0,1	75	3,0	2,0	46,0	Cl ₂ Si(CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CFClH) ₂
7	$C_6H_5SiCl_2H$ $CH_2=CHCF_3$	17,8 (0,1) 9,7 (0,1)	0,2	97	15,0	2,0	25,5	Cl ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂ CH ₂ CF ₃
8	$n ext{-FC}_{\mathfrak{o}} ext{H}_{\mathfrak{o}} ext{SiC1}_{2} ext{H}$ $ ext{CH}_{2} ext{=CHCF}_{3}$	17,5 (0,09) 8 (0,08)	0,2	144	11,0	2,5	20,0	Cl ₂ n-FC ₆ H ₄ SiCH ₂ CH ₂ CF ₃

ской конденсации (5). Присоединение дихлорсилана к ненасыщенным единениям в присутствии H₂Pt Cl₆, как показывают опыты с этиленом и пиленом, также в значительной степени может быть направлено в стор соединений типа RSiHCl₂ (см. табл. 2). Так, при реакции с этиленом вы C₂H₅SiHCl₂ достигал 42% от теории. Общий выход соединений типа RSiI и R₂SiCl₂ в этих условиях почти количественный. Применение избытка предельного соединения приводит к образованию лишь диалкилдих силанов — R₂SiCl₂. Нами было изучено присоединение Cl₂SiH₂ не тод к простейшим олефинам (этилену и пропилену), но и к более сл ным непредельным соединениям, например, к фторированному эф

СН₂ = CHCH₂OCF₂CFClH. Установленная таким образом возможность лучения из Cl₂SiH₂ алкилдихлорсиланов типа RSiHCl₂ является важным звитием методов синтеза этого рода мономеров. Реакция Cl₂Si H₂ с ацетином протекает более сложно. При этом образуются полимерные продукты,

держащие звенья — SiCH₂CH₂— Si — Нам не удалось в исследованных C1 Ċī

ловиях получить таким образом винил и дивинилдихлорсиланы. Мы всегполучали смесь высококипящих жидких и твердых полимеров.

Фенилдихлорсилан, полученный реакцией термической конденсации $_{2}$ SiH₂ с C₆H₅Cl, а также n-FC₆H₄SiHCl₂, в присутствии платинохлостоводородной кислоты с хорошим выходом давали продукты присоенения к CH₂ = CHCF₃ (см. табл. 2). Некоторые физические свойства поченных в данной работе соединений представлены в табл. 3.

Таблица 3

	Т. кип. °С	d420	n_D^{20}	MR		
Соединения	(мм рт. ст.)	a ₄	n_D	найд.	вы- числ.	
$ \begin{array}{c} C_{6}H_{5}SiCI_{2}H \\ C_{6}H_{5}SiCI_{3} \\ (C_{6}H_{5})_{2}SiCI_{5} \\ (C_{7}+C)_{7}SiCI_{5} \\ CH_{2}=CHSiCI_{2}H \\ CI_{2}Si(H)CH_{2}CH_{2}CH_{2}CF_{2}CFH^{*} \\ CI_{2}Si(CH_{2}CH_{2}CH_{2}CF_{2}CFH)_{2}^{*} \\ n_{7}FC_{6}H_{4}SiCI_{2}H^{*} \\ C_{6}H_{7}Si(CI_{2})CH_{2}CH_{2}CF_{3}^{*} \\ n_{7}FC_{6}H_{5}Si(CI_{2})CH_{2}CH_{2}CF_{6}^{*} \\ (Fe_{3}CCH_{2}CH_{2})_{2}SiCI_{3} \end{array} $	181,5 (750) 199,3 (746) 141—141,5 (5) 65,2 (746) 188 (746) 151—152 (6) 177 (747) 99—100 (10) 101—103 (10) 162 732	1,2115 1,3210 1,2216 1,1214 1,3886 1,4296 1,2936 1,3048 1,3641 1,3843	1,5257 1,5238 1,5819 1,4254 1,4171 1,4240 1,5030 1,4737 1,4645 1,3810	44,85 48,99 69,16 29,00 49,22 80,36 44,59 50,80 58,95 49,16	44,64 48,84 68,88 29,33 50,39 79,98 44,87 50,56 58,95 48,24	

^{*} Эти вещества нами получены впервые.

Экспериментальная часть

1. Получение дихлорсилана. Cl₂SiH₂ получался дисопорционированием С1₃SiH* в присутствии диметилцианамида ⁽⁶⁾. колбу ректификационной колонки, заполненной нихромовой насадкой - 35—40 тт), помещали 250 г СІзЅіН и 11 г активированного диметиланамида. Cl₂SiH₂ отбирали непрерывно и конденсировали в ловушке, лаждаемой твердым СО2 и ацетоном. Время реакции около 6—7 часов. оодукты реакции (Cl₃SiH и Cl₄Si) разгонялись из той же колбы. К остат-, содержавшему катализатор и немного SiCl4, добавляли новую пропорю Cl₃SiH и реакцию проводили точно так же, как описано выше. Выход 2SiH2 колебался от 50 до 70% от теоретического. За 15 опытов катализар почти не снизил своей активности. Всего таким образом из 3000 г Cl₃SiH ло получено 850 г Cl_2SiH_2 (т. кип. $+8-9^\circ$ при 745 мм).

2. Получение фенилсиланхлоридов. Условия и рельтаты опытов по синтезу фенилсиланхлоридов термической конденсаей дихлорсилана (Cl₂SiH₂) с хлористым бензолом приведены в табл. 1. екоторые физические константы полученных веществ приведены в табл. 3.

3. Синтез винилдихлорсилана. Через стеклянную убку с внутренним диаметром 20 мм и длиной реакционной зоны 600 мм, гретую до 535—545°С, пропускали смесь 30,5 (0,3 мол) Cl₂SiH₂ и 41,5 г ,66 мол) CH₂ = CHCl в течение 4,5 часов**. Из полученного конденсата

одувалась азотом.

^{*} В реакции может быть использована также смесь Cl_3SiH с $SiCl_4$, например, смесь, держащая 95% Cl_3SiH и 5% $SiCl_4$.

** Во всех опытах по термической конденсации перед началом и в конце опыта система

ректификацией было выделено 7,8 г (20%) СН₂ = CHSiHCl₂, т. кип. 65,

(746 MM); d_4^{20} 1,1214, n_D^{20} 1,4254, MR^{H} 29,00, MR^{β} 29,33.

4. Присоединение Cl₂SiH₂, C₆H₅SiHCl₂ и *n*-FC₆H₄SiHC к ненасыщенным соединениям. Условия и результавсех опытов по каталитическому присоединению дихлорсилана, фенилд хлорсилана и *n*-фторфенилдихлорсилана к непредельным соединениям присутствии H₂PtCl₆ приведены в табл. 2, а некоторые физические конста

ты полученных продуктов в табл. 3.

5. Синтез n-ф тор фенилдихлорсилана (Cl₃SiH) в 100 мл абсолютного эфра в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратных холодильником и капельной воронкой, при энергичном перемешивани прикапывался n-FC₆H₄MgBr, полученный из 17 г (0,7 г атом) Mg и 98 (0,56 мол) n-FC₆H₄Br в 400 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь н гревали в течение двух часов. После отделения осадка, отгонки эфира и прегонки на колонке было получено 21,1 г (19%) n-FC₆H₄SiHCl₂; т. кип. 17 (747 мм), $d_{\rm s}^{20}$ 1,2936, $n_{\rm s}^{20}$ 1,5030. Найдено MR 44,59, вычислено MR 44,8

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР Поступило 3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев, А. Д. Петро ДАН, 106, 76 (1956) ² А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколо Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1206 (1957). ³ G. Н. Wagne Р. W. Shafer, Ам. пат. 2 775 606 (1956), РЖХим. 65316П (1958). ⁴ А. М. Gever, R. Haszeldine, К. Leedham, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., 4472 (1964). Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, С. И. Садыхзар Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 954 (1958) ⁶ D. L. Ваіlеу, G. Wagner, Ам. пат. 2 732 280 (1956), РЖХим., 67177П (1957).

г. и. САМОХВАЛОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, Л. П. ДАВЫДОВА и И. М. ХОРЛИНА

НОВЫЙ СИНТЕЗ В-ИОНОЛИДЕНУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 11 III 1959)

Промежуточным продуктом синтеза β -каротина (1) является 9,13-димеля-7-(1,1,5-триметил-циклогексен-5-ил)-октатриен-8,10, 12-аль-14; альденд C_{19} (I).

Удлинение углеродной цепи этого соединения на один атом и создание пряженной системы двойных связей позволяет перейти к стереоизомерым ретиналям — альдегидам, соответствующим витамину А.

Метод удлинения цепи на один углеродный атом заключается в реакции

метод удлинения цепи на один углеродный атом заключается в реакции олучения циангидринов (2,3). Для восстановления образующихся после огидратации нитрилов оказалось возможным применить диизобутилалючий (4).

В настоящей работе мы описываем осуществление этого метода на более ростом примере — синтезе β -ионолиденуксусного альдегида (5) из 7-1,5-триметилциклогексен-5-ил)-9-метил-бутен-8-аля-10; β - C_{14} -альдегида I) по схеме:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2}\text{-CH} = \text{C} - \text{CHO} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{CN} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \text{OH} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{2} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH} - \text{CN} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} -$$

Взаимодействие альдегида C_{14} (II) с циангидрином ацетона происходит под влиянием метанольного раствора поташа при $20-23^{\circ}$, выодом оксинитрила (III) 83—84%. Дегидратация осуществлена с помощью порокиси фосфора и пиридина (6). Нитрил- 6 -ионолиденуксусной кислоты V) выделен фракционированием в вакууме. Его оптические свойства оис. 1) хорошо совпадают с описанными в литературе (7) для 6 -ионолидендетонитрила, полученного конденсацией 6 -ионона с циануксусной кислоби. Восстановление нитрила (IV) диизобутилалюминийгидридом провежно в бензольном растворе при 6 с постепенным повышением температуры. бразующийся альдимин подвергали гидролизу с разбавленной кислотой,

выделен β-ионолиденуксусный альдегид (V) в виде смеси его стереоизомеро-При кристаллизации семикарбазонов стереоизомерных альдегидов из спи та получен семикарбазон транс-β-ионолиденуксусного альдегида с т. п. 195,5—196° (⁷,8) и в значительно меньшем количестве цис-изомер с т. п. 173—174°. Спектры поглощения у.-ф. света семикарбазонов изомерны альдегидов близко совпадают по положению максимумов поглощения (λма

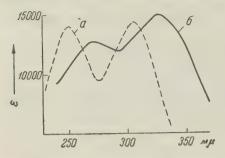


Рис. 1." Спектры поглощения у.-ф. света: $a_ \beta$ -ионолиденацетонитрил, δ — β -ионолиден-ацетальдегид

318 и 312 мµ соответственно) (рис. 2 Это указывает на то, что изомери вызвана различным расположение заместителей по отношению к вногобразующейся, стерически незатру, ненной двойной связи у углеродны атомов 9—10.

Из семикарбазона транс-β-ион лиденуксусного альдегида получе свободный альдегид, его спектр пропускания и.-к. света (рис. 3) показыва интенсивную полосу при 10,3 μ, соо ветствующую деформационному колбанию атомов водорода, выходящи из плоскости двойной связи, что х

рактерно для веществ с транс-расположением заместителей по двойно связи. Спектр имеет полосы в области 6,25 %, относящиеся к колебанию с стемы сопряженных двойных связей и при 6 р соответствующие симметри

ному валентному колебанию ν C=O в системе с сопряженными непредельными связями.

Авторы выражают свою глубокую благодарность проф. Н. А. Преображенскому за внимание и интерес к этой работе.

Экспериментальная часть

7-(1, 1, 5-триметилциклогексен-5-и л)-9-метил-бутен-8-аль-10-циангидрин (III). Смесь 13 г альдегида C_{14} (n_D^{20} 1,5113), 0,72 г свежеперегнанного циангидрина ацетона и 11 мл 3% раствора поташа в метаноле оставляли при 20-23° на 120 час. в атмосфере азота. Реакционную массу растворяли в 70 мл петролейного эфира (т. кип. 40—70°) и извлекали 80% метанолом. Соединенный метанольный экстракт встряхивали с небольшим количеством петролейного (20 мл) для удаления следов альдегида С14, разбавляли трехкратным количеством воды и извлекали эфиром. Эфирный экстракт промывали раствором бикарбоната

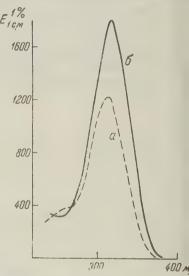


Рис. 2. Спектры поглощения у. света. Семикарбазоны β -ионо. денуксусных альдегидов: a — ц δ — транс

натрия и сушили сернокислым магнием. После удаления растворителя нагревания при 1-2 мм до $40-45^\circ$, получали 12,5 г, 85,3% циангидри альдегида C_{14} в виде маслянистого вещества.

Найдено %: активного водорода 0,428; N 6,24; 6,19 $C_{15}H_{28}$ ON. Вычислено %: активного водорода 0,429; N 6,003

 β -И о н о л и д е н а ц е т о н и т р и л (IV). Раствор 17,48 г цианги рина альдегида C_{14} в 13,6 мл сухого пиридина добавляли в течение 15 ми при перемешивании и пропускании азота к свежеперегнанной смеси 13,6 ми 1014

рокиси фосфора и 54,4 мл сухого пиридина. В момент добавления цианрина температура поднимается до $60-70^\circ$. Перемешивание продоли в течение 3 час. при кипении ($116-120^\circ$), затем охлажденную реакриную массу выливали на измельченный лед (300 г) и извлекали эфиром. стракт промывали 5%-й H_2SO_4 , раствором бикарбоната натрия, сушили SO_4 , удаляли растворитель и остаток (10,1 г) технического нитрила C_{15} вкционировали. Получили 8,38 г, 52,1% β -ионолиденацетонитрила в визвеленовато-желтого масла: т. кип. $121-125^\circ$ (в бане). 0,03 мм; $d_4^{20}0,9635$; 1,5523.

Найдено %: С 83,50; Н 9,88; N 6,32 С₁₅Н₂₁N. Вычислено %: С 83,67; Н 9,83; N 6,50

цество обладает двумя максимумами абсорбции $E_{305\mathrm{мµ}}$ 14400; $E_{250\mathrm{мµ}}$ 14280

этаноле (рис. 1).

β-Ионоли денацетальдегид (V). К раствору 6 г β-ионолимацетонитрила в 18 мл сухого бензола, охлажденному до 0° при перешивании в атмосфере сухого азота, добавляли по каплям раствор 4,4 г

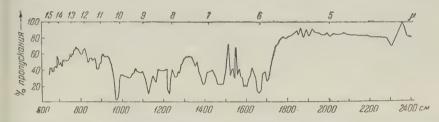


Рис. 3. Спектр пропускания и.-к. света транс-β-ионолиденуксусного альдегида

изобутилалюминийгидрида в 11 мл сухого бензола в течение 1 часа 15 мин. момент добавления гидрида температура реакционной массы поднималась 0 до 32°. По окончании добавления раствора гидрида перемешивание одолжали еще 3 час. при 35 — 40°. Охлажденную реакционную массу ливали при перемешивании в 50 мл воды при 8 — 12° и еще перемешивав течение 10 мин. Для полного разложения промежуточного альдимина желеобразной реакционной массе добавляли 30 мл 10% $\rm H_2SO_4$ при 0°, гревали до 30° и перемешивали в течение 10 мин. Бензольный слой отдели, водный — извлекали бензолом. Бензольный экстракт промывали с ором бикарбоната натрия и сушили $\rm MgSO_4$. Растворитель удаляли, гаток (5,86 г; 97,3%) в виде красноватого масла, $\rm n_D^{20}$ 1,5643, перегоняли. бирали фракцию, переходящую при $\rm 165 - 175°$ (в бане) при 0,02 мм. лучали 3.35 г, 55,7% вещества в виде желтоватого масла, обладающего рактерным поглощением у.-ф. света, $\rm E_{1cm}^{16}$ 720 (320 м μ), $\rm E_{1cm}^{16}$ 627 (267 м μ) этаноле.

Семикарбазон транс-3-ионолиденацеталь денацеталь денада. 2,6 г техн. 3-ионолиденацетальдегида растворяли в 5,2 мл этанола мешивали с раствором 2 г семикарбазида-основания в 6,2 мл 50% спирта. акционную массу оставляли стоять при 20° в течение 3 час., затем при 0° гечение суток. Техн. семикарбазон 2,14 г., 65,3% перекристаллизовывали 32 мл метанола, получали 1,385 г семикарбазона транс-3-ионолиденсусного альдегида в виде блестящих призматических кристаллов желтого гета. Т. пл. 195,5 — 196°; $E_{1cm}^{1%}$ 1816 (318 мµ)

Найдено %: С¶69,93; Н 9,24; N 15,24 С₁₆Н₂₅ON₃. Вычислено %: С 69,73; Н 9,08; N 15,26

Семикарбазон цис-β-ионолиденацетальдегида. маточника, полученного при выделении транс-β-ионолиденацетальдец-семикарбазона, после стояния при 0° в течение 4—5 суток, происходит осаждение игольчатых блестящих кристаллов в виде друз $(0,33\ r)$. По перекристаллизации из сухого бензола $(1,5\ мл)$ и метанола $(0,8\ мл)$ по чили $0,12\ r$ семикарбазона цис- β -ионолиденацетальдегида в виде блестях желтых кристаллов: т. пл. $173-174^\circ$. (Смешанная проба с семикарбазо транс- β -ионолиденацетальдегида: т. пл. $158-166^\circ$.) $E_{1cm}^{1\%}1230$ (312 м μ) в з ноле.

Найдено %: С 69,91; Н 9,09; N 15,20 С₁₆Н₂₅ON₃. Вычислено %: С 69,73; Н 9,08; N 15,26

Из маточных растворов получили еще 0,11 г семикарбазона цис-3-ионо

денацетальдегида.

Т р а н с-3-и о н о л и д е н а ц е т а л ь д е г и д. Растворяли 1,2 г микарбазона транс-3-ионолиденацетальдегида (т. пл. 195,5— 196°) в 60 СН $_3$ СООН, добавляли 0,6 г пировиноградной кислоты и нагревали до пения в токе азота в течение 40 мин. После охлаждения раствор разбавля водой и извлекали петролейным эфиром. Экстракт промывали насыщень раствором бикарбоната натрия, сушили $MgSO_4$, растворитель удаля остаток (0,7 г) растворяли в 5 мл петролейного эфира (40— $70^\circ)$ и х матографировали на 12 г окиси алюминия (активность III). При выпании петролейным эфиром (40— $70^\circ)$, содержащим 5% серного эра, получили 60 мл элюата, из которого получили 0,32 г, 33,6% альдег в виде маслянистого вещества с характерным поглощением света. $E_{1cm}^{1\%}$ (326 м μ); 584 (270 м μ) в этаноле.

Найдено %: С 82,55; Н 9,50 С₁₅Н₂₂О. Вычислено %: С 82,44; Н 10,16

И.-к. спектр пропускания снят с толщиной слоя 54 μ с призмой NaC области 16 — 4 μ на спектрометре ИКС-11.

Авторы выражают благодарность Л. В. Лукьяновой за снятие и учас

в интерпретации и.-к.спектров.

2,4-Динитрофенилгидразон-3-ионолиденацеталдегида. Горячий раствор 0,4 г солянокислого 2,4-динитрофен гидразина в 40 мл абс. С₂Н₅ОН, содержащего 0,4 мл кон. НСІ приливал раствору 0,4 г техн. β-ионолиденацетальдегида в 2 мл этанола. При стоян в течение ночи выделяются темно-красные кристаллы (0,6 г). После пе кристаллизации из метанола получают 0,41 г, 56,3% 2,4-динитрофенилг разона β-ионолиденацетальдегида в виде золотисто-вишневых кристалл Т. пл. 198—199°; Е^{1%}_{1ск} 1440 (410 мµ), 628 (316 мµ), 628 (255 мµ) в этано

Найдено %: С 63,18; Н 6,67; N 14,37 С₂₁Н₂₆О₄N₄. Вычислено %: С 63,30; Н 6,58; N 14,06

Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт

Поступило 9 III 1959

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Isler, H. Lindler, Helv. chim. ⁸Acta, 39, 249 (1956). ²Ercoli, P. Rigieri, J. Am. Chem. Soc., 75, 650 (1953) ³ И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ, 1345 (1955). ⁴ Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина, ДАН, 116, № 3, 422 (1965). ⁵ E. C. Grob, R. Bütter, Helv. chim. Acta, 38, 737 (1955). ⁶ St. Goldsch mi W. Veer, Rec. Trav. chim., 67, 489 (1948). ⁷ H. O. Huisman, Rec. Trav. Chim., 899 (1952). ⁸ C. D. Robeson, I. D. Cawley, L. Weisler, J. Am. Chem. S. 77, 4111 (1955).

Н. И. ШВЕЦОВ и В. Ф. КУЧЕРОВ

СТЕРЕОХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КОНФИГУРАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛПИПЕРИДОЛОВ-4

(Представлено академиком Б. А. Қазанским 4 ІІІ 1959)

Как было показано ранее (¹), 1,2,5-триметилпиперидон-4, получающийся и конденсации пропенилизопропенилкетона с метиламином, представет собой смесь цис- и транс-изомеров (I) и (II), из которой более устойчий транс-изомер (II), образующийся в преобладающем количестве в усломях щелочной изомеризации, был выделен в индивидуальном состоянии. О позволило осуществить синтез всех четырех геометрических изомеров (,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 (III), (IV), (V) и (VI), пропионаты корых показали различную обезболивающую активность (²). Было установно, что болеутоляющее действие (III), (IV), (V) и (VI) превышает действие офина, соответственно, в 2, 8, 4 и 4—6 раза.

(e)
$$CH_3$$
 CH_3 (a) CH_3 (b) CH_3 CH_3 (l) CH_3 (l)

С целью выяснения связи между физиологической активностью и проанственным строением этого класса соединений нами было предпринято

чение стереохимии изомерных иловых спиртов, позволивеленные приписать им приведенные пе конфигурации. Как было ановлено ранее (¹), при реактранс-пиперидона (II) с фелитием образуется смесь 1) изомерных фениловых (e) СН₃ тртов (III) и (IV), которые жны различаться между сотолько конфигурацией при Оказалось, что изомер (IV)

(e)
$$CH_3$$
 (III) CH_3 (e) CH_3 (e) CH_3 (e) CH_3 (f) CH_3 (f) CH_3 (iv) CH_3 (iv) CH_3 (iv)

не дегидратируется и труднее этерифицируется чем (III) и, следоельно, должен содержать аксиальную гидроксильную группу при С₄. Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что спирт (IV) с экориальным положением фенильной группы является более термодинаески выгодным и, действительно, оказалось, что изомерный ему спирт) при реакциях, протекающих с вальденовским обращением при С₄, может быть легко превращен в (IV) (1). Все эти данные с достаточной у дительностью показывают, что промедольный спирт (III) при транс-располжении метильных групп в нем имеет цис-расположение фенильной группри C_4 и метильной группы при C_5 , тогда как α -промедольный спирт (1 является его изомером с транс-расположением этих групп. Ранее для эти изомеров, без достаточных на то оснований, были ошибочно приписа противоположные конфигурации при C_4 (3).

Значительно более трудным является доказательство конфигурац изомеров (V) и (VI), цис-расположение метильных групп в которых мож способствовать легкой конверсии циклов. Благодаря наличию таких ко версионных превращений цис-изомеры (V) и (VI) не имеют заметного р

личия в реакциях транс-элиминирования и этерификации.

Вопрос о конформации этих изомеров удалось достаточно однознач решить при изучении продуктов каталитического гидрирования получ ного ранее (¹) 1,2,5-триметил-4-фенил- ∆⁵-дегидропиперидола-4 (VIII), стр ние и конфигурация которого были специально доказаны. Этот неп дельный Δ^5 -4-фенилпиперидол (VIII), с хорошим выходом получающи при взаимодействии 1,2,5-триметил- Δ^5 -дегидропиперидона-4 (VII) с ниллитием, оказался способным очень легко дегидратироваться (да в условиях получения пропионата), что доказывает наличие в нем ак альной гидроксильной группы при С4. Благодаря тому, что исходным п дуктом в этой схеме синтеза является транс-пиперидон (II) с более уст чивым диэкваториальным расположением метильных групп, полученые Δ^5 -4-фенилпиперидол (VIII) должен иметь так же более выгодное эква риальное положение метильной группы при С2 и, следовательно, бу иметь цис-конфигурацию этого заместителя по отношению к фенилы группе при С₄. Строение ∆5-4-фенилпиперидола (VIII) было доказано ок лением в соединение (IX), структура которого подтверждена с помоц

и.-к. спектров. Было показано, что продукт (IX) имеет характерные лосы поглощения, отвечающие наличию в нем C=O связи третичного а да ($1642~{\rm cm}^{-1}$), несопряженной кетогруппы ($1706~{\rm cm}^{-1}$) и ассоциированн гидроксила ($3270~{\rm cm}^{-1}$), образование которых возможно только при оглении двойной связи, расположенной при C_5 пиперидинового цикла.

ак видно из пространственной формулы Δ^5 -4-фенилпиперидола (VIII), каталитическое гидрирование (цис-присоединение водорода) должно екать пространственно не избирательно. В случае присоединения вода со стороны, противоположной гидроксильной группе, должен обраться 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидол-4 с транс-расположением меных групп и с цис-расположением метильной группы при C_5 и гидроа при C_4 (изомер IV). В случае цис-присоединения водорода с другой оны, образующийся продукт будет иметь цис-расположение метильных п и транс-расположение метильной группы при C_5 и гидроксила при изомер V).

Оказалось, что при каталитическом гидрировании 1,2,5-триметил-4-кл- Δ^5 -дегидропиперидола-4 (VIII) действительно образуется смесь еров, из которой были выделены в соотношении примерно 5: 1 изомер и новый изомер с т. лл. $102-103^\circ$, оказавшийся идентичным изопроменому спирту (V). Эти данные, подтверждая дополнительно конфигура- α -промедольного спирта (IV), показывают, что третий изомер (изонедольный спирт V), образующийся из цис-пиперидона (I), имеет цисоложение метильных групп и аналогичное промедольному спирту (III) расположение фенильной группы при C_4 и метильной группы при C_5 . ответствии с этим четвертый изомер (δ -промедольный спирт VI) будет е единственно возможную для него конфигурацию с цис-расположением льных групп и транс-расположением фенильной группы при C_4 и меной группы при C_5 .

Экспериментальная часть

Выделение δ-промедольного спирта (VI). Маточные воры после выделения изопромедола, промедола и α-промедольного ота (IV), полученные из 1 кг обогащенной пиперидоном (I) смеси и (II) (¹), соединялись, обрабатывались щелочью для омыления обви разложения солей и разгонялись в вакууме. Из фракции кип. 135—150°2 мм (около 30 г) в результате обработки 30 мл ыщ. спиртового раствора НСІ было получено 23 г хлоргидрата δ-изомера 5-триметил-4-фенилпиперидола-4 с т. пл. 264—265° (из спирта)

Найдено %: N 5,55; 5,70] С₁₄Н₂₀ONCl. Вычислено %: N 5,49

ование **δ-**изомера (VI) плавится при 109—110°.

Найдено %: С 76,53; 76,70; Н 9,37; 9,55; N 6,16; 6,21 С₁₄Н₁₉ON. Вычислено %: С 76,70; Н 9,60; N 6,40

При обработке 2 г (VI) смесью 2 мл дихлорэтана и 2 мл хлористого пронила после 12 час. стояния при 20° было получено 2,4 г хлоргидрата проната δ-изомера 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 с т. пл. 196—197° спирта с эфиром).

Найдено %: С 64,99; 65,05; Н 8,08; 7,98; N 4,46; 4,50 C₁₇H₂₆NO₂Cl₂ Вычислено %: С 65,47; Н 8,40; N 4,49

Цегидратация 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидо-4 (III), (IV), (V), (VI). а) 3 г промедольного спирта (III) растворялись мл HCl 1:1 и раствор нагревался 2 часа на кипящей водяной бане, не чего охлаждался и обрабатывался 10 мл конц. NH₄OH. Выпавшее по полностью закристаллизовалось после 10 мин. стояния и в результате вкристаллизации из гексана было выделено 2 г исходного спирта (III) пл. 106—107°.

б) В аналогических условиях после нагревания 3 г α-промедольного ота (IV) в 10 мл НС1 и обработки аммиаком было получено масло, котобыло экстрагировано эфиром и разогнано в вакууме. Получено 1,5 г дукта дегидратации с т. кип. 85° при 2,5 мм (4) и 0,4 г исходного спирта, т. кип. 145—146°/4 мм, т. пл. 107—108°.

в) При дегидратации 3 г изопромедольного спирта (V) или 3 г δ-пр дольного спирта (VI) в тех же услових получается по 2,5 г одного и того продукта дегидратации с т. кип. 108—110°/4 мм, хлоргидрат, т. пл. 1192°.

Найдено %: С 70,77; 70,90; Н 8,49; 8,53; $^{\intercal}$ N 6,01; 6,19 С₁₄Н₁₈NCl. Вычислено %: С 70,90; Н 8,43; N 5,90

Проба смешения хлоргидрата продукта дегидратации спирта (V) с х гидратом продукта дегидратации спирта (IV) (т. пл. 185—186°) плав

при 150-160°.

Окисление, 1,2,5-триметил-4-фенил- Δ^5 -дегид пиперидола -4 (VIII). 10 г Δ^5 -4-фенилдегидропиперидола (VIII) творялись в 100 мл ацетона, затем медленно при перемешивании добав ся раствор 17,5 г КМпО₄ в 500 мл ацетона. Выпавшая двуокись марготфильтровывалась фильтрат упаривался в вакууме, остаток экстраг вался эфиром и после отгонки эфира жидкий остаток обрабатывался 185%-го гидразингидрата. Реакционная масса была оставлена на ночь тем упаривалась в вакууме при 100° и к остатку добавлялось 10 мл бенз Выпало 4 г гидразона 2-метилформиламино-4-фенилгексанол-4-она-5 с т. пл. 138—140° (из бензола).

Найдено %: С 63,16; 63,29; Н 8,00; 7,90; N 15,82; 15,73 [С₁₄Н₂₂О₂N₃. Вычислено %: С 63,50; Н 8,32; %N 15,90

Из гидразона при сбработке HCl (1 : 1) и подщелачивании был выдкетон IX, т. пл. 97— 98° (из эфира).

Найдено %: С 66,95; 66,81; Н 7,62; 7,69 $C_{14}H_{19}O_3N$. Вычислено %: С 67,4; Н 7,63

В и.-к. спектре имеются характерные полосы поглощения при 164.

(трет. амид), 1706 мµ (кетон), 3270 мµ (ассоциированный гидроксил). Дегидратация 1,2,5-триметил-4-фенил- Δ^5 -дегидпипери дола-4 (VIII). К раствору 5 г (VIII) в 10 мл дихлорэтана охлаждении льдом добавлялось 5 мл хлористого пропионила и полученаствор оставлялся на 7 суток при комнатной температуре, после чего хлорэтан и хлористый пропионил отгонялись в вакууме (т-ра бани не в 50°), остаток растворялся в спирте и обрабатывался эфиром.

Из выпавшего осадка было выделено 0,5 г хлоргидрата 1,2,5-триме

4-фенилдигидропиридина с т. пл. 255—256° (из спирта с эфиром).

Найдено %: С 69,81; Н 7,33; N 6,06 $C_{14}H_{17}NCl\frac{1}{4}H_2O$. Вычислено %: С 70,06; Н 7,50; N 5,83

Гидрирование 1,2,5-триметил-4-фенил- $\Delta^{\mathfrak{b}}$ -дегид пиперидола (VIII) в 50 мл мета гидрировался над Рt-катализатором, и за 8 час. поглотилось 1200 мл Раствор отфильтровывался от катализатора, упаривался в вакууме и п ченный кристаллический остаток перекристаллизовывался из изоокт Было выделено 4,5 г α -промедольного спирта (IV), после чего маторастворы были разогнаны в вакууме. Из фракции с т. кип. $120-140^{\circ}/$ после обработки 5 мл насыщенного спиртового раствора HCl выкристаллывалось 1,45 г хлоргидрата α -промедольного спирта, а из маточных творов после обработки аммиаком было выделено 1,2 г изопромедольспирта (V), с т. пл. $102-103^{\circ}$, не давшего депрессии с образцом, выделен ранее.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступил 2 III 195

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Назаров, Н. И. Швецов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959** (г пет ² И. Н. Назаров, Н. С. Простаков, Н. И. Швецов, ЖОХ, **26**, 2798 (1 ³ И. Н. Назаров, Н. С. Простаков. Н. И. Михеева, ЖОХ, **28**, 2746 (1 И. Н. Назаровидр., ЖОХ, **26**, 2820 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. ВАРШАВЕР, Ж. Л. БРОУН и член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

О СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ОПТИЧЕСКИ НЕСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Ссли бы светочувствительность эмульсий зависела только от оптических ств галогенида серебра, то ее спектральная область ограничивалась твенной полосой поглощения галогенида. Однако было показано (1,2), AgBr, диспергированное в желатине, обладает чувствительностью не ко к лучам своего поглощения, но также длинноволновой светочувтельностью, резко уменьшающейся к красному концу спектра.

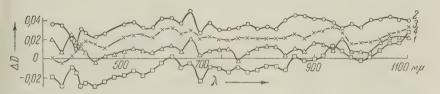


Рис. 1. Кривые спектрального поглощения примесных центров бромосеребряной негативной эмульсии (полученные на спектрофотометре СФ-4): 1— время второго созревания $t_2=90$ мин., $2-t_2=150$ мин., $3-t_2=180$ мин., $4-t_2=300$ мин.

Изучение (3) влияния химического созревания на спектральную светоствительность показало одинаковое время достижения максимальной ей (S_{Σ}) и «синей» ($S_{\lambda450}$) светочувствительности и заметное отставание а длинноволновой светочувствительности. Кроме того, S_{Σ} и $S_{\lambda450}$ сильномсят от содержания йодистого серебра в эмульсии, тогда как на

новолновую светочувствительность оно не оказывает влияния.

Эти данные свидетельствуют о важной роли в эмульсионных микрокрилах примесных локальных нарушений, образующихся как следствие охимических реакций. Поэтому следовало ожидать, что изменение светоствительности эмульсии должно находиться в некоторой связи с изменем ее примесного спектрального поглощения, что действительно было почено экспериментально (4). Представлялось важным уточнить и теоретиси объяснить данное явление.

Іля решения этой задачи измерялись примесные спектры и светоствительность эмульсионных слоев в разные моменты созревания. Измене поглощения производилось параллельно на спектрофотометре СФ-4ектрофотометрической установке Е. А. Кириллова со светомерным ша-(5). При этом эмульсии разбавлялись и десенсибилизировались пина-

птолом зеленым, который не разрушает примесные центры (6).

3 примесном спектре, измеренном на спектрофотометре СФ-4, так же на установке Е. А. Кириллова, наблюдается тонкая структура (рис. 1),

значительно более сглаженная.

Ззаимосвязь между изменением примесного поглощения и светочувтельности изучалась сопоставлением изохроматических кривых, поканощих зависимость примесного поглощения для разных λ от времени

созревания, и кинетических кривых для общей светочувствительн

(рис. 2 и 3).

Кристаллизация AgBr в первом созревании сопровождается обрванием серебряных примесных центров, на что указывает тог структура спектра поглощения. Вместе с тем изохроматические крихарактеризуются двумя особенностями: во-первых, для разных λ они лее или менее подобны и, во-вторых, сохраняют одинаковое положимскимумов, соответствующих времени достижения $S_{\text{макс}}$. В первом

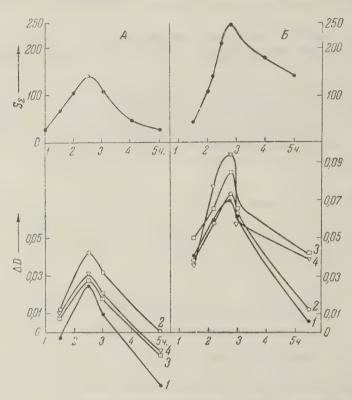


Рис. 2. Изменение общей светочувствительности (S_{Σ}) и спектрального поглощения (ΔD) примесных центров (измеренного на спектрофотометре СФ-4) со временем второго созревания (t_2) : A — бромосеребряная эмульсия; \mathcal{B} — бромо-йодосеребряная эмульсия (5 мол.% AgJ); изохроматические кривые $(\lambda, \Delta D)$: $1 - \lambda$ 450 м μ ; $2 - \lambda$ 600 м μ ; $3 - \lambda$ 700 м μ ; $4 - \lambda$ 800 м μ

ревании, при наличии подобия, изохроматические кривые имели два ма мума, которым соответствовали также максимумы светочувствительно

Подобие кривых для разных λ указывает на качественное постоян примесного спектра со временем созревания, следовательно — на одно ность первичных центров, ответственных за тонкую структуру поглоще Существование максимумов у этих кривых свидетельствует о неоднозна изменении при созревании концентрации этих центров. Совпадение мени достижения максимумов поглощения и светочувствительности уквает на непосредственное влияние серебряных первичных центров на и S_{Σ} . Отставание скорости роста длинноволновой светочувствительно наоборот, указывает на иное происхождение S в этой области спес ($\lambda \geqslant 600$ мр). Другим доказательством является наблюдение, что соде ние S в эмульсии не влияет на длинноволновую светочувствительна вместе с тем вызывает увеличение концентрации первичных центров и цей (а следовательно, также «синей») светочувствительности (рис. 2)

Неоднозначное изменение концентрации первичных центров, по-видиму, является результатом своего рода их «коагуляции» в более крупные чегаты, что осуществляется путем миграции серебра, как это следует из блюдения Митчелла (7). В начале созревания накопление первичных ценов превышает их «коагуляцию»; позднее, вследствие ускорения послед-

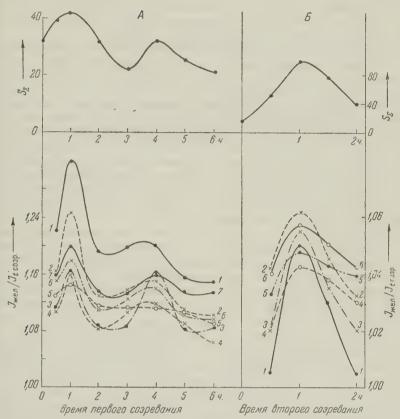


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но при измерении на спектрофотометрической установке Е. А. Кириллова со светомерным шаром: A — первое созревание; изохроматические кривые (λ , $J_{\text{жел}}$ / J_{t_1}): I — λ 450 м μ ; 2 — λ 470 м μ ; 3 — λ 530 м μ ; 4 — λ 590 м μ ; 5 — λ 650 м μ ; 6 — λ 710 м μ ; 7 — λ 770 м μ ; 7 — второе созревание; изохроматические кривые (λ , $J_{\text{жел}}$ / J_{t_2}): J — λ 420 м μ ; J — λ 450 м μ ; J — J 450 м μ — J

, концентрация первоначальных частиц уменьшается и вызывает снижеобусловливаемого ими поглощения. Концентрация образующихся более пных агрегатов, ответственных за длинноволновую светочувствительть, значительно меньше, на что указывает очень малая ее величина. (на 6 порядков меньше «синей» светочувствительности). Так как спектроометрирование происходило на границе чувствительности применявкся приборов, то это и не позволяло обнаружить спектральное поглощевторичных примесных центров. Отличие в картине первого созревания вано, вероятно, с кристаллизацией AgBr, вызывающей обновление покности растущих кристаллов и образование реакционноспособных мест. той стадии центрообразование и рост кристаллов протекают одноврено, следовательно, возникающие примесные центры (первичные и втоные) должны оставаться во внутренних локальных нарушениях решетки. Что касается размеров и структуры примесных центров, то для выясия этого следует обратиться к опытам Е. П. Крамалей (8). Они показывают, что Ag, кроме коллоидной степени дисперсности, может находит в ином состоянии, а именно, в атомно-молекулярном. Поэтому можно пр полагать, что первичные серебряные центры имеют также атомно-мо кулярный характер. Они находятся в равновесии с бромистым серебр т. е. адсорбированы в дефектах решетки эмульсионных микрокристалл что подтверждается постоянством спектрального положения полос тон структуры у разных галогенидов (9). Следует заметить, что атомно-моле лярные частицы устойчивы в случае серебряного золя и, наоборот,

бильны, когда они находятся в равновесии с AgBr. Если руководствоваться указанием Митчелла (10) об элементарных се бряных частицах, то можно предполагать, что первичными центрами яв ются именно такие простейшие частицы, главным образом Ag_2 . Таким об зом, можно говорить о трех типах серебряных примесных центров: о п вичных атомно-молекулярных центрах, обусловливающих уровень S_2 и характеризующихся тонкой структурой спектра поглощения; о в ричных центрах — агрегатах, ответственных за длинноволновую све чувствительность, и о каталитически активных центрах проявления. П вращение первичных центров во вторичные и, далее, образование цент проявления происходит как при созревании эмульсии, так и при дейсти света. В последнем случае имеют место не только простейшие превращен по Мотту и Митчеллу (11), но и непосредственное участие примесных цент в образовании скрытого изображения.

В этом сложном процессе первичные центры осуществляют, очевид функцию связывания «положительных дырок» (атомов брома), на что у зывает следующее: хотя спектр поглощения с тонкой структурой эт центров распространяется на всю видимую область, однако их влиягограничивается лишь собственной светочувствительностью. Поэтому мож думать, что рассматриваемые Моттом и Митчеллом равновесия, наприл

 $Ag_2 + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3^+$, сдвинуты в сторону нейтральных частиц.

Вторичные центры, во-первых, способствуют повышению S_{Σ} за с электронодонорной функции (3) и, во-вторых, при достройке превращаю в центры проявления. Следовательно, они являются сублатентными центра

Каталитически активные центры, инициирующие проявление, предсталяют собой аморфные частицы серебра (12) на пределе термодинамичест неустойчивости (13), т. е. частицы с высоким энергетическим потенциал Они образуются при связывании фотоэлектронов положительно заряжными сублатентными центрами, близкими к состоянию, необходимому начала проявления. Это можно изобразить, по Мотту и Митчеллу, с дующей схемой: $Ag_n + Ag^+ + e \Rightarrow Ag_{n+1}^+ + e \Rightarrow Ag_{n+1}^-$

Всесоюзный научно-исследовательский кинофотоинститут

Поступило 1 IV 1959

Институт физики Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 J. E ggert, M. 'Biltz, Zs. wiss. 'Photogr., 39, 140 (1941); J. Egge P. G. K'leinschrod, Zs. wiss. Photogr., 39, 155, 165'(1941). 2 H. Arens, J. Egge F. G. K'leinschrod, Zs. wiss. Photogr., 42, 33 (1943). 3 Б. Г. Варшав Л. Я. Крауш, К. В. Чибисов, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр 413 (1957); К. В. Чибисов, Л. Я. Крауш, С. Р. Жуковский, Zs. wiss. Photo 52, 193 (1958). 4 Ж. Л. Броун, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 3, (1958). 5 Ж. Л. Броун, Оптика и спектроскопия, 7 (1959). 6 Е. А. Нестер ская, ДАН, 90, 587 (1953). 7 J. М. Неdge's, J. W. Mitchell, Phil. Mag., 44, (1953). 8 Е. П. Крамалей, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 3, 161 (1953). 8 Е. Л. Крамалей, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 3, 161 (1957). 10 J. W. Mitchell, et ind. photogr., 28, 457 (1952). 11 К. Р. Моtt, J. W. Mitchell, Phil. Mag., 2, (1957). 12 И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин, Журн. научн. и прфотогр. и кинематогр., 2, 7 (1957). 13 К. В. Чибисов, Журн. научн. и прфотогр. и кинематогр., 2, 3 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Ф. ЖИГАЧ, М. З. ФИНКЕЛЬШТЕЙН и И. М. ТИМОХИН

СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 II 1959)

В одной из предыдущих работ (1) нами было показано, что отдельные фрак-КМЦ обладают различными коллоидно-химическими свойствами. В чаости, отмечалось, что водные растворы КМЦ, как и других производных люлозы, с концентрацией 0,1% и выше обладают аномальной вязкостью. На зависимость вязкости водных растворов КМЦ от скорости истечения итературе имеются указания Гепплера $({}^2,{}^3)$. Реологические свойства лоидных систем и высокополимеров детально исследовались Ребиндеи его сотрудниками.

Целью настоящего исследования являлось выяснение роли отдельных кций в образовании структуры раствора и изучение влияния добавок

комолекулярных препаратов на кость высокомолекулярных обцов КМЦ. В качестве объекта ледования были выбраны 4 обца КМЦ, различающихся в овном по степени полимериза-(табл. 1).

Выделение гелеобразной и зобразной фракций производилось ранее описанному методу (1). Вязкость измерялась при разных градиентах скорости (G)козиметром Пинкевича с прикением внешнего давления при -0,02°.

Таблица 1 Характеристика образцов КМЦ

NeNe of- pasitos	Наименование образцов ,	Степень этерифи- кации	Степень полиме- ризации
1	Высокомолекулярный	63,8	500
2	Гелеобразная фракция образца № 1	58,9	635
3 4	Золеобразная фракция образца № 1 Низкомолекулярный	66,3	276 70

Результаты измерений, представленные на рис. 1 и 2 (кривые 1, 2, 3), азывают, что вязкость высокомолекулярных образцов сильно зависит градиента скорости. Аномалия вязкости наблюдается уже у растворов концентрацией КМЦ (образец № 1), равной 0,01% (рис. 1, 1). С увеением концентрации раствора зависимость вязкости от градиента скоти резко возрастает. Так, вязкость 1 %-го водного раствора образца № 1, веренная при G=1750 сек $^{-1}$, равна 27,6 сп, а измеренная при G=

30 сек⁻¹, равна 62,4 сп.

Из всех изученных высоковязких образцов №№ 1, 2, 3 наиболее резко малия вязкости наблюдается у растворов гелеобразной фракции; расры золеобразной фракции обнаруживают наименьшую зависимость вяз-

ти от градиента скорости (рис. 2, 1, 2, 3).

Низковязкий образец № 4 образует растворы, вязкость которых сравни

ьно мало зависит от градиента скорости (табл. 2).

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что растворы высокоекулярных препаратов обладают значительной структурной вязкостью, орую количественно можно охарактеризовать по методу Пасынского $^{
m P}$ абиновича ($^{
m 4}$) величиной тангенса угла наклона ($^{
m tg}$ $^{
m \alpha}$) кривых в коор $n = \log G$.

По вискозиметрическим данным было рассчитано динамическое напряние сдвига θ , которое также характеризует степень структурирования

растворов. Величины tg α и θ для растворов образца № 1 приведентабл. 3.

Особенно высокой структурной вязкостью обладают растворы гел разной фракции; растворы золеобразной фракции характеризуются наим

Таблица 2

Вязкость растворов низкомолекулярного образца КМЦ \mathbb{N}_2 4 в сантипуазах

_	Концентрация раствора, %								
G, cek ⁻¹	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0	2,0			
1000	1,01	1,08	1,24	1,63 1,49 1,48	2,07	3,50			

шими величинами $tg \alpha$ и θ ; обр $N \ge 1$, содержащий 19,3% франгеля, занимает промежуточное п жение (табл. 4).

Водные растворы низковяз образца № 4, практически не со жащего фракции геля, облад весьма низкой структурной вя стью: для 1%-х растворов велич tg α не превышает 0,58, а динам ское напряжение сдвига не в 5 лн/см².

Эти данные позволяют сделать вывод, что структурная вязкость вод растворов КМЦ обусловливается в основном наличием в них гелеобразфракции и взаимодействием гелеобразных частиц друг с другом. Очеви, что при нарушении взаимодействия гелеобразных частиц структурная ставляющая вязкости, а вместе с ней и общая вязкость растворов Кибудет уменьшаться.

Таблица З

Значения tg α и θ для водных растворов КМЦ (образец № 1)

	Концентрация КМЦ, %								
	0,01	0,05	0,10	0,25	0,50	1,0			
$tg \alpha$ θ , дн/см ²	0,34	0,80	0,88 64	1,53 264	4,43 528	22,0 1702			

Таблица

Значения tg α и θ для 0,25%-х вод растворов КМЦ (образцы №№ 1, 2

	Обр. № 1	Обр. №2	Обр.
tg α	1,53	15,77	0,
θ, дн/см²	264	1678	32

Поскольку гелеобразные частицы обладают поверхностью раздела, п полагалось, что ослабление силы их взаимодействия можно вызвать до лением к гелеобразным образцам фракции золя или низковязкого преп та, которые, адсорбируясь на частицах геля, изменяли бы структуру рас ров. Подобное явление наблюдалось и изучалось С. М. Липатовым с сот никами на примере взаимодействия растворимой и нерастворимой фрак желатины и агар-агара (5,6).

Для проверки этого предположения нами изучалось влияние низколимеризованного препарата КМЦ № 4 на вязкость 0,25%-х водных рас ров высокополимеризованных образцов № 1, 2, 3. Результаты исследова

представлены на рис. 2, 3, 4.

Эти данные показывают, что добавление низкомолекулярного препар КМЦ к более высокомолекулярному, несмотря на увеличение общей и центрации КМЦ, сопровождается снижением как общей, так и структур вязкости водных растворов. Степень снижения вязкости тем больше, выше содержание гелеобразных частиц в данном препарате КМЦ: она в большая у гелеобразной фракции (рис. 2, 1 и 1а) и наименьшая у золеоб

ной фракции КМЦ (рис. 2, 3 и 3a).

Наибольшее снижение вязкости 0,25%-х растворов образца \mathbb{N} 1 набрается при добавлении 0,5%-го низковязкого препарата (рис. 3,4), время как у гелеобразной фракции оно достигается лишь при добавле 1,0% препарата \mathbb{N} 4 (рис. 4,6). Дальнейшее увеличение концентрации ковязкого препарата вызывает повышение общей вязкости растворов К (рис. 3,5,6,7 и рис. 4,7), а структурная вязкость продолжает снижати подтверждается изменением как $\log \alpha$, так и динамического напряже $\log \alpha$

цвига. Структурная вязкость возрастает лишь при еще большем увеличеии концентрации низковязкого полимера (табл. 5).

Таблица Б

Изменение tg α и θ 0,25%-х растворов высоковязких образцов КМЦ \mathbb{N}_2 1 и 2 при добавлении низкомолекулярного препарата \mathbb{N}_2 4

10 m	Помпратоли	Добавлено препарата № 4, вес. %								
Nane of pashoe	оп структурной вязкости		0,01	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0	. 2,0	
1	tg a	1,5		1,2	1,0	0,9	0,8	1,1	1,4	
2	θ, дн/см ² tg α θ, дн/см ²	264 15,8 1678	9,8 1518	7,2 799	184 5,7 424	128 3,5 344	120	152 2,0 296	179 1,5 256	

Подобное изменение общей и структурной вязкости растворов высокоолекулярных препаратов КМЦ может быть объяснено следующим образом.



Рис. 1. Зависимость вязкости водных растворов высокомолекулярного образца № 1 от градиента скорости при различных концентрациях КМЦ (в %): 1-0.01, 2-0.05; 3-0.1; 4-0.25; 5-0.5; 6-1.0

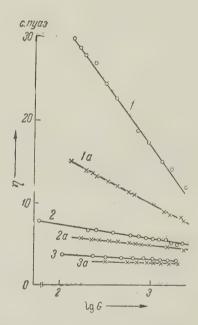


Рис. 2. Изменение структурной вязкости 0,25% -х водных растворов различных фракций КМЦ в зависимости от градиента екорости и добавления низкомолекулярной КМЦ № 4 в количестве 0,25% . 1 — образец № 2; 1a — образец № 2; 1a — образец № 1; 2a—образец № 1; 2a—образец № 1; 2a—образец № 3; 3a — образец № 3 + образец № 3; 3a — образец № 3

При добавлении низковязкого препарата КМЦ к высоковязким образым на величину общей вязкости водных растворов полученных смесей оканают влияние два фактора: с одной стороны, повышение концентрации МЦ должно привести к увеличению вязкости раствора, а с другой сторон, повышение концентрации низковязкого препарата приводит к увенчению его адсорбции на гелеобразных частицах, что вызывает ослабление

взаимодействия между гелеобразными частицами и снижение структурно и общей вязкости.

При полном насыщении поверхности гелеобразных частиц молекулам низкополимеризованного продукта начинает преобладать первый факто

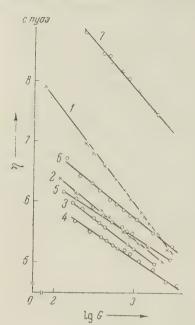


Рис. 3. Влияние добавления различных количеств низкомолекулярного препарата КМЦ № 4 (в %) на вязкость 0,25% -го раствора высокомолекулярного образца КМЦ № 1. 1-0; 2-0,1; 3-0,25; 4-0,5; 5-0,75; 6-1,0; 7-2,0

обусловливающий повышение вязкост Очевидно, что чем больше концентр ция гелеобразных частиц в растворе, то

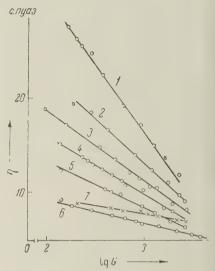


Рис. 4. Влияние добавления различных количеств низкомолекулярного препарата КМЦ № 4 (в %) на вязкость 0.25% -го расствора гелеобразной фракции КМЦ (образец № 2). I = 0; 2 = 0.01; 3 = 0.10; 4 = 0.25; 5 = 0.5; 6 = 1.0; 7 = 2.0

больше потребуется низковязкого препарата КМЦ для достижения пр дела адсорбции, при котором наблюдается наибольшее снижение структу ной вязкости. Повышение общей вязкости наблюдается несколько раньш чем достигается минимальное значение структурной вязкости.

Этот факт можно объяснить следующим образом: когда величина а сорбции низкополимеризованного препарата на гелеобразных частицах пр ближается к своему предельному значению и снижение структурной вя кости проявляется уже незначительно, начинает преобладать повышену общей вязкости за счет увеличения концентрации добавляемого низкопол меризованного препарата.

Проведенные исследования показывают, что на свойства растворов пр паратов КМЦ, имеющих практически одинаковый химический соста большое влияние оказывает взаимодействие фракций, различающихся степени полимеризации. Это позволяет осуществлять регулирован свойств растворов КМЦ соответственно целевому назначению.

Институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступило 25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. Ф. Жигач, М. З. Финкельштейн. И. М. Тимохин, А. И. Малнина, ДАН, 123, № 2, 289 (1958). ² Г. Н öppler, Koll. Zs., 98, 348 (194³ Г. Н öppler, Koll. Zs., 98, 348 (1942). ³ Г. Н öppler, Chemiker-Ztg, 66, 132 (194⁴ А. Г. Пасынский, А. И. Рабинович, ЖФХ, 4, № 5, 615 (193⁵ С. М. Липатов, Л. Лебедева, Колл. журн., 3, № 8, 711. ⁶ С. М. Липато Р. И. Фельдман, Колл. журн., 6, № 9, 805 (1940).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Б. ИВАНОВ и член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ НЕСТОЙКИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Недавно А. Н. Фрумкиным (1) была выдвинута идея об изучении полуродуктов электродных реакций (стабильных и особенно нестабильных), снованная на использовании конвективной диффузии. Полупродукты, обазующиеся в ходе электрохимической реакции на одном электроде, уночтся потоком на другой пространственно отделенный от первого электрод, пре улавливаются и регистрируются.

Оценки показали, что оптимальными гидродинамическими свойствами бладает кольцевой дисковый электрод, описанный в (1). Ниже дается теория

ействия такого электрода.

Первый электрод, именуемый ниже зоной 1, представляет внутреннюю оверхность диска. В этой зоне происходит электродная реакция $A \rightarrow B^*$. Гастицы полупродукта B^* частично тут же вступают во вторую стадию рекции и переходят в продукт C, а частично уносятся потоком жидкости. Влеченные потоком частицы полупродукта попадают на второй электрод, редставляющий кольцевую зону (зона 3) на внешней части диска. Между лектродами находится кольцевая прослойка изолятора (зона 2).

Мы будем считать, что частицы В* электронейтральны или что раствор одержит добавку индифферентного электролита и миграционным перено-

ом ионов можно пренебречь.

Концентрация вещества В* удовлетворяет уравнению конвективной иффузии

$$v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r}\right),\tag{1}$$

де v_r и v_y — радиальная и нормальная компоненты скорости жидкости, риводимой в движение вращающимся диском. Концентрация в нашем лучае (в отличие от бесконечного однородного дискового электрода, см. (2)) ависит от расстояния до поверхности диска y и от радиуса r. От угла φ , силу свойств симметрии, концентрация зависеть не может.

Система граничных условий имеет следующий вид:

В зоне 1 частицы вещества B^* образуются с постоянной скоростью авномерно по поверхности. Число частиц B^* , образующихся на 1 см² оверхности в 1 сек., равно плотности j_0 диффузионного потока частиц A поверхности диска. Значение j_0 было найдено в (²). Исчезновение частиц олупродукта в результате электрохимической реакции равно $Q = kC \mid_{y=0}$, де $C \mid_{y=0}$ — концентрация B^* на поверхности и k — постоянная. Частицы олупродукта, не успевшие испытать превращения на поверхности диска зоне 1, диффундируют в жидкость. Баланс частиц полупродукта на оверхности гласит:

$$j_0 = kC \Big|_{y=0} - D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0}, \quad r < r_1.$$
 (2)

В зоне 2 частицы полупродукта не возникают и не исчезают, так ч поток частиц на поверхности здесь равен нулю:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad r_1 < r < r_2. \tag{3}$$

В зоне 3 скорость электродной реакции, в которую вступают частиц полупродукта, можно считать большой по сравнению со скоростью и доставки к поверхности электрода. Поэтому концентрацию частиц полупродукта на поверхности диска следует положить равной нулю:

$$C \mid_{u=0} = 0, \quad r_2 < r < r_3.$$

Вдали от поверхности диска, при $y \to \infty$, всюду концентрация полупродукта должна обращаться в нуль:

$$\lim_{r \to \infty} C = 0, \quad 0 \leqslant r < r_3. \tag{}$$

Для решения уравнения конвективной диффузии при указанных граничных условиях следует воспользоваться развитой в (2) общей методико сведения уравнений конвективной диффузии к уравнению типа теплопроводности.

Вводя новые переменные

$$z = \frac{2}{3} \Psi^{3/4}, \quad \xi = \frac{D\gamma}{12} r^3,$$

где Ψ — функция тока поля скоростей вращающегося диска и γ =

 $=\sqrt{2\cdot0,51}\,\omega\,\sqrt[4]{\omega/\nu}$, учитывая, как это было показано в (²), что изменение концентрации при конвективной диффузии и $D\ll\nu$ происходи вблизи твердой поверхности, и упрощая соответственно выражение для у

$$\Psi \simeq \frac{\gamma^2}{4} r^2 y^2$$
,

преобразуем (1) к виду

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{3z} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \xi}.$$

В новых переменных система граничных условий запишется в виде Зона 1:

$$\lim_{z\to 0}\left\{-z^{1/s}\frac{\partial C}{\partial z}+h(\xi)C(z,\xi)\right\}=g(\xi),\quad 0\leqslant \xi<\xi_1,$$

где

$$h(\xi) = \frac{1}{\xi^{1/9}} \frac{k}{D \sqrt[3]{\gamma^2 / D}} \sqrt[3]{4/9},$$

$$g(\xi) = \frac{1}{\xi^{1/9}} \frac{j_0}{D \sqrt[3]{\gamma^2 / D}} \sqrt[3]{4/9}, \quad \xi_1 = \frac{D\gamma}{12} r_1^3.$$

Помимо граничного условия (7) для полноты системы необходимо задат граничное условие на бесконечности. Имеем, очевидно,

$$\lim_{z \to \infty} C(z, \xi) = 0, \quad 0 \leqslant \xi < \xi_1.$$

На плоскости (z,ξ) точка $z=\xi=0$ является для уравнения (6) особо точкой. Записав $z\sim y^{3/z}\xi^{1/z}$, мы видим, что переход к $\xi\to 0$ при $z\ne 0$ отвечает неограниченному возрастанию y. Поэтому

$$\lim_{\substack{\xi \to 0 \\ z \neq 0}} C(z, \xi) = 0. \tag{9}$$

Зона 2:

$$\lim_{z \to 0} \left\{ z^{t/s} \frac{\partial C}{\partial z} \right\} = 0,$$

$$\lim_{z \to \infty} C(z, \xi) = 0,$$

$$\lim_{z \to \xi_1} C(z, \xi) = C(z, \xi_1),$$

$$\left\{ \xi_1 < \xi < \xi_2 \right\}.$$
(10)

Последнее условие выражает непрерывность концентрации полупрокта при переходе из зоны 1 в зону 2 не на самой поверхности диска. Зона 3:

$$\lim_{\substack{z \to 0 \\ \lim_{z \to \infty} C(z, \, \xi) = 0, \\ \lim_{\xi \to \xi_2} C(z, \, \xi) = C(z, \, \xi_2),} \begin{cases} \xi_2 < \xi < \xi_3. \end{cases}$$
(11)

Мы видим, что решение каждой внутренней зоны входит в решение

ешней зоны в виде граничного условия.

Уравнения типа (6) были исследованы Сэттоном (3). В работе В. Г. Леча и Н. Н. Меймана (4) метод Сэттона был применен к нахождению нвективного потока вещества к поверхности пластинки с неоднородными ничными условиями, сходными с рассматриваемыми в этой работе.

Общее решение краевой задачи может быть представлено контурным

тегралом:

$$C(z,\xi) = \int (AX_1 + BX_2) [Pd\lambda + Qd\mu], \qquad (12)$$

 X_1 и X_2 — фундаментальные решения уравнения (6):

$$X_{1,2}(z,\lambda,\mu,\xi) = \frac{\lambda^{1/3}z^{1/3}}{2(\xi-\mu)} \exp\left[-\frac{z^2+\lambda^2}{4(\xi-\mu)}\right] I_{\pm^{1/3}}\left[\frac{\lambda z}{2(\xi-\mu)}\right].$$
 (13)

есь λ и μ — параметры, знаки + и — относятся соответственно к X_1 X_2 . В интеграле (12) A, B, P, Q — некоторые функции λ и μ . Эти функи, а также контур интегрирования в (12), необходимо подобрать так, обы была выполнена система граничных условий. $I_{\pm^{1/_3}}$ — функция Бесселя

имого аргумента. Задача решается до конца, но требует громоздких выкладок. Они ли проведены в (5), но для геометрических условий, несколько отличных

тех, которые имели место в (1). Приведем здесь окончательное выражение для плотности тока полуодукта в зоне 3, полученное для кольцевого диска $(r_2-r_1) \ll r_1,$ $-r_2$) $\ll r_2$ (что имело место в экспериментальных условиях работы (1)):

$$j(r) = \frac{0.4j_0^*}{4 + k\delta/D} \frac{r_1^2 r_2}{r^3} \frac{(1 - \frac{3}{4}r_1^3/r_2^3)^{1/3}}{(1 - r_2^3/r^3)^{1/3}(1 - \frac{3}{4}r_1^3/r^3)}, \tag{14}$$

 i_0 плотность потока исходного вещества в зоне 1, а

$$\delta = 1,62 (D/\nu)^{1/s} \sqrt{\nu/\omega}.$$

При выводе формулы (14) для выполнения квадратур была произведена проксимация функции Уиттеккера экспонентой. При этом найденное) больше истинного примерно на 5%.

Полный поток частиц полупродукта на зону 3 получается интегриванием (14) по кольцу толщиной (r_3-r_2) :

$$J = \frac{0.8 \left[1 - \frac{3}{4}r_1^3 / r_2^3\right]}{1 + k\delta / D} J_0 \int_1^{r_0/r_2} \frac{y^2 dy}{\left(y^3 - 1\right)^{1/s} \left(y^3 - \frac{3}{4}r_1^3 / r_2^3\right)},$$

где J_0 — полный поток исходного вещества на зону 1.

Как показано в (1), формулы (14)—(15) находятся в приближен количественном согласии с опытом и могут быть использованы для на

ждения константы превращения к.

Значительный интерес представляет более общий случай, когда час цы полупродукта В* испытывают превращение в объеме раствора, напри вследствие взаимодействия с водой. К этому вопросу мы надеемся нуться в дальнейшем.

Институт электрохимии Академии наук СССР Поступил 11 IV 195

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, 126, № 1 (1959). ² В. Г. вич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952. ³ W. Sutton, Р Roy. Soc., 182, 48 (1943). ⁴ В. Г. Левич, Н. Н. Мейман, ДАН, 79, 97 (1956). Б. Иванов, Диссертация, Моск. инж.-физ. инст., 1958.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ИЗМАЙЛОВ

ХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 II 1959)

Химические энергии гидратации (изменения изобарных потенциалов) нов, как правило, подсчитываются из данных о теплотах и энтропиях го процесса (1). Химические энергии сольватации ионов (A_x) в неводных творах до сих пор не были определены. Обычно данные об э. д. с. пользовались для подсчетов реальной энергии гидратации ионов (A_p) (2). $S_p = A_x + \varphi z$ e), где ze — заряд иона. В этой работе рассматриваются дсчеты химических энергий гидратации и сольватации ионов из величин д. с. цепей с переносом и без переноса.

Согласно В. А. Плескову (3) величина э. д. с. цепи с переносом

 $(H_2) \, | \, H^+ \, | \, | \, Me^+ \, | \, Me \,$ определяется уравнением

$$E_0 = \frac{(^{1}/_{2}D_{\rm H_2} + I_{\rm H}) - (S_{\rm Me} + I_{\rm Me})}{F} + \frac{A_{\rm x_{\rm H}+} - A_{\rm x_{\rm Me}+}}{F}.$$

Как показано нами, электродвижущая сила цепи без переноса, обратий к катиону и аниону, зависит от суммы химических энергий сольвации обоих ионов; например, для цепи $Pt(H_2)|H^+\Gamma^-|Ag\Gamma\cdot Ag$ э. д. с. ределяется уравнением

$$E_0 = \frac{(^{1}/_{2}D_{\rm{H}_2} + I_{\rm{H}}) - (S_{\rm{Ag}} + I_{\rm{Ag}}) - U_{\rm{0Ag}\,\Gamma}}{F} + \frac{A_{x_{\rm{H}^+}} + A_{x_{\Gamma^-}}}{F}.$$

Таким образом, по величинам э. д. с. цепей с переносом и без переса можно находить суммы и разности химических энергий гидратации сольватации ионов.

Пользуясь данными об э. д. с. в водных растворах, собранными Боктом и Герингшоу (4), данными об э. д. с. цепей с переносом в неводж растворах Плескова (2) и нашими данными об э. д. с. цепей без веноса (5) в неводных растворах, мы подсчитали величины сумм $_{\rm H^+} + A_{x_{\Gamma^-}}$) и разностей $(A_{x_{\rm H^+}} - A_{x_{\rm Me^+}})$ химических энергий сольватации вов в воде, аммиаке, метаноле, этаноле, муравьиной кислоте и из них марные химические энергии сольватации ионов кислот и солей $A_{x_{\rm Mer}} = (A_{x_{\rm H^+}} + A_{x_{\Gamma^-}}) - (A_{x_{\rm H^+}} - A_{x_{\rm Me^+}})$.

Кроме того, были определены величины ΣA_x ионов HCl в ряду спиртови расчетах мы пользовались величинами энергий диссоциации $D_{\rm H_2}$ и расчетах мы пользовались величинами энергий диссоциации $D_{\rm H_2}$ и лектронного сродства $\epsilon_{\rm Hal}$, собранными П. Мищенко и Э. И. Квят (6), а также энергиями кристаллических инток $U_{\rm 0AgHal}$, рассчитанными нами из данных о теплотах и энтроми (7). Найденные таким путем в различных растворителях суммарные инческие энергии сольватации вполне сравнимы между собой, так как изчены одним приемом и на основании одних и тех же данных, необщимых для расчетов. Кроме того, они получены непосредственно из д. с, и поэтому не содержат тех погрешностей, которые имеют место их расчетах из данных о теплотах и энтропиях. Рассчитанные нами ргии гидратации очень близки к данным Мищенко (8) (см. табл. 1). имарные энергии сольватации ионов солей близки к суммарным энергиям ратации, они несколько падают в ряду вода — метанол и этанол еньшение диэлектрической проницаемости), возрастают в муравьиной

	Растворители									
Ионы	NHs	H ₂ O	H ₂ O, no (8)	·CH³OH	C ₂ H ₆ OH	нсоон				
H+ Li+ Na+ K+ Rb+ Cs+ Ag+ Ca++ Zn++ Cd++ Cl- Br-	281,0 124,0 99,0 79,4 73,3 65,6 132,0 360,0 536,0 65,5 62,8 57,0	258,0 117,0 96,0 78,0 74,4 64,0 112,0 372,4 492,0 430,4 74,0 68,0 59,4	258,0 119,0 95,0 78,0 72,0 64,0 112,0 373,0 478,0 423,0 80,0 74,0 65,0	253,0 116,0 93,0 76,0 — 60,4 108,0 — 481,0 417,0 71,0 67,0 59,6	252,0 115,0 90,0 73,2 — 108,0 473,5 413,0 71,3 66,2 58,5	246,0 116,0 99,5 73,9 73,2 65,0 120,8 309,2 488,3 410,4 .78,3				

кислоте и падают в аммиаке. Наибольшие различия наблюдаются энергий сольватации ионов кислот.

Особый интерес представляет нахождение энергий сольватации отд ных ионов в неводных растворителях. Для их определения след

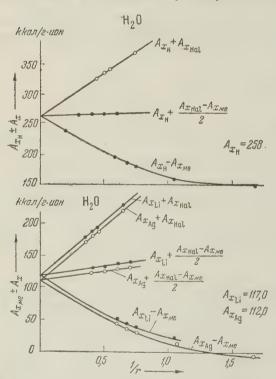


Рис. 1. Определение энергии гидратации отдельных ионов

найти такой единый спе деления суммарных энер сольватации, который зависел бы от предста ний о структуре раствор лей и был бы пригоден всех исследованных pac рителей. Таким спосо как показано нами, явля метод экстраполяции сум разностей химических э гий сольватации одного того же иона с рядом дру ионов со все возрастающ радиусами на величину равную нулю (r - криста.графический радиус).

Величина $A_{x_{K+}} + A_{x_{A-}}$ $1/r_{A-} = 0$ будет представ суммарную энергию сольв ции ионов электролита, сос щего из катиона нормали величины и бесконечно б шого аниона с тем же заря. Так как химическая энер сольватации такого гипот ческого аниона равна н $(A_{x_{A-}} = 0)$, эта энергия п ставляет энергию сольвата

только катиона. Точно так же и разность $A_{x_{\rm K+}} - A_{x_{\rm Me+}}$ при $1/r_{\rm Me+} = 0$ рахимической энергии сольватации катиона. Например, если отложить су $A_{x_{\rm H+}} + A_{x_{\rm L-}}$ в зависимости от величины 1/r соответствующих галоидов и ность $A_{x_{\rm H+}} - A_{x_{\rm Me+}}$ в зависимости от величины 1/r соответствующих ис 4034

пла (рис. 1), то обе эти величины в пределе при 1/r=0 стремятся к одной нине $A_{x_{\rm H}^+}$. Нахождению величины $A_{x_{\rm H}^+}$ способствует то обстоятельчто обе эти зависимости стремятся к одному пределу. Кроме того, ждение предела облегчает вспомогательная линия, представляющая нее значение сумм и разностей энергий. Эта средняя линия описыся уравнением $A_{x_{\rm H}^+} + \frac{A_{x_{\rm Hal}} - A_{x_{\rm Me}^+}}{2}$ и стремится к пределу, т. е. к

значительно скорее. Санным путем можно найзначения A_x и других в с большими энергияольватации (рис. 2). В нейшем мы поступали из найденных значений, $A_{x\text{Li}^+}$, $A_{x\text{Na}^+}$, $A_{x\text{Ag}}$ нахо- $A_{x\text{Hal}}$. Среднее значение величин было положено нову нахождения $A_{x\text{H}^+}$ и их ионов.

з данных табл. 1 прежде следует малое отличие в гиях сольватации ионов азличных растворителях ккал/г-ион, Т. %. Только для проотличия значительно ше: при переходе от ама к муравьиной кислоте кал/г-ион, т. е. примерно (281 ккал/г-ион в аме и 246 ккал/г-ион в вьиной кислоте). Это ется результатом разя в основности раствотей. Основность раствотя играет существенную

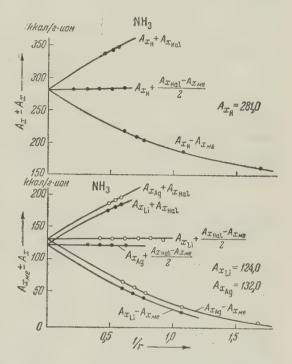


Рис. 2. Определение энергии сольватации отдельных ионов в аммиаке

и при сольватации остальных. Энергия сольватации всех катионов аком выше, чем в воде, а энергия сольватации всех анионов — ниже. равьиной кислоте соответственно энергия сольватации анионов выше, в воде, а катионов изменяется мало или ниже, чем в воде. В ряду воспирты энергия сольватации как катионов, так и анионов падает сышением диэлектрической проницаемости. Различия в энергиях сольшением диэлектрической проницаемости. Различия в энергиях сольшением радиусов ионов (3), наименьшие различия соответствуют йода. Резко возрастает энергия сольватации ионов серебра, кадмия и а в аммиаке, образующих с ним прочные комплексные соединения. риведенные выше данные говорят о том, что энергия сольватации ионов пой степени зависит не только от структуры растворителей, но и от ния их молекул и, вероятно, определяется более общими причинами, те, которые принимаются сейчас во внимание при подсчетах энергии

итации ионов $\binom{1,3,9}{2}$. В в в различных разиденные нами энергии сольватации отдельных ионов в различных ра-

ителях дают возможность осветить ряд важных вопросов:

Сопоставление энергии (— ΔZ) сольватации ионов в спиртах с тепло-(— ΔH), полученными К. П. Мищенко ($^{8},^{9}$), показывает, что их изменаправлено в противоположные стороны. Теплоты сольватации в ряду вода, метанол, этанол возрастают, а энергии падают. Соответст энтропия ΔS при сольватации убывает в большей степени, чем при г

Таблиц Теплоты (— ΔH в ккал/г-ион), энергии (— ΔZ в ккал/г-ион) энтропии (ΔS в кал/г-ион. град) сольватации ионов при 25°

	Вода			M	етанол*					
Ионы	ΔH	ΔZ	ΔS	ΔH	ΔZ	ΔS	ΔH	ΔZ		
Li+ Na+ K+ Cl- Br- J-	127,0 101,0 81,0 84,0 76,0 66,0	117,0 96,0 78,0 74,0 68,0 59,4	-33,6 -16,8 -10,1 -33,6 -26,8 -22,1	127,0 100,0 	114,0 90,7 73,6 73,4 69,4 61,8	-43,3 -31,0 -52,0 -32,0 -27,3	127,0 99,0 79,0 90,0 78,0 69,0	112,0 88,4 71,7 72,2 86,1 60,0		

^{*} Разделение суммарных теплот и энергий сольватации в метаноле и этаноле изведено по правилу Мищенко $\Delta H_{\rm Cs} = \Delta H_{\rm J}; \ \Delta Z_{\rm Cs} = \Delta Z_{\rm J}.$

тации. Это, вероятно, является следствием меньшей упорядоченности с туры жидких спиртов, чем воды, и большего вследствие этого разл в структуре спиртов в сольватной оболочке и в жидкости (см. табл. 2

Таблица 3

Нормальные потенциалы электродов в неводных растворах, отнесенные к нормальному потенциалу водородного электрода в воде при 25°

	1		1		1
Электрод	NH _s	H ₂ O	сн,он	C₂H₅OH	HCOOH
Li+/Li Na+/Na K+/K Rb+/Rb Cs+/Cs Ca++/Ca Zn++/Zn Cd++/Cd H+/H Ag+/Ag J-/J ₂ Br-/Br ₂ Cl-/Cl ₂	$\begin{array}{c} -2,85 \\ -2,98 \\ -2,98 \\ -2,95 \\ -2,64 \\ -1,53 \\ -1,20 \\ -1,00 \\ -0,18 \\ +0,45 \\ +0,83 \end{array}$	$\begin{array}{c} -2,71 \\ -2,92 \\ -2,93 \\ -2,72 \\ -0,76 \\ -0,40 \\ 0 \\ +0,80 \\ +0,54 \\ +1,07 \end{array}$	$\begin{bmatrix} -2,58\\ -2,72\\ -2,95\\ -0,54\\ -0,23\\ +0,20\\ +0,96\\ +0,56\\ +1,04 \end{bmatrix}$	-2,79 -2,43 -2,600,39 -0,13 +0,25 +1,00 +0,55 +1,03 +1,30	-2,90 -2,85 -2,93 -2,92 -2,68 -0,73 -0,23 +0,52 +0,69

2) Величины энергии ватации ионов в различных творителях позволяют ус вить единую шкалу потенци в неводных растворах, отн ную к нормальному водород электроду в водном раст как к единому стандарту табл. 3, в которой приведени потенциалы, следует, что большие изменения наблюда у водородного электрода, потенциал изменяется при ходе от аммиака к муравь кислоте на 1,52 в, в то в как изменение потенциалов гих электродов не превы 0,5 в. Интересно отметить разность потенциалов м наименее благородным эле дом Li+/Li и наиболее благ

ным электродом Cl-/Cl2 в различных растворителях практически ост неизменной: в аммиаке — 4,27, в воде — 4,296, в метаноле — 4 в этаноле — 4,1, в муравьиной кислоте — 4,36 в.

3) Сведения об энергиях сольватации ионов водорода в воде и в н ных растворителях позволяют создать единую шкалу кислотности.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького и

Поступил 27 II 198

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. Е. Конуэй, Дж. Бокрис, Сольватация ионов. Статья в кн. Неко проблемы современной электрохимии, М., 1958. 2 О. К 1 е і п, Е. L а п g е, Zs. Е сhem., 43, 570 (1937). 8 В. А. Плесков, Усп. хим., 16, 254 (1947). 4 Дж. рис, Дж. Герингшоу, Усп. хим., 20, 246 (1951). 5 Н. А. Измай В. В. Александров, Е. Ф. Иванова, Тр. химфака и Научн.-иссл. инст. хим. (1957). 6 К. П. Мищенко, Э. И. Квят, ЖФХ, 28, 1451 (1954). 7 А. Ф. Кстинский, ЖОХ, 13, 497 (1948); О. К. Райс, Электронное строение и хими связь, ИЛ, 235, 403 (1949). 8 К. П. Мищенко, А. А. Равдель, Краткий спник физико-химических величин, 1957, стр. 39. 9 К. П. Мищенко, Аста Physic LIPSS, 3, 693 (1935). URSS, 3, 693 (1935).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МУСИХИН, О. А. ЕСИН и Б. М. ЛЕПИНСКИХ

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ВАНАДИЯ из РАСПЛАВЛЕННЫХ ОКИСЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 III 1959)

ахарук и Вайнштейн (¹) показали возможность электролитического дения ванадия на жидком железном катоде из расплавленного алюмикальция, содержащего V2O₅. Однако кинетика протекающих здесь эледных процессов до сих пор не исследовалась. Чтобы выяснить характер тирующих стадий и заряд разряжающихся ионов, нами изучалась ка-

ая поляризация в подобных расплавах.

(eтодика измерений была аналогична ранее описанной $({}^2,{}^3)$. Катодом кил жидкий сплав железа (или меди) с ванадием (до 5% V), анодом иновая проволока. Электрод сравнения также представлял собой Ptолоку, проходящую внутри корундизовой трубки, через которую неывно продувался кислород. Потенциал такого электрода в оксидных лавах достаточно устойчив и воспроизводим (4,5). Опыты проводились ислительной атмосфере при температурах 1550—1570°. Обычно после лавления железного катода ячейка промывалась электролитом для ения окислов железа.

la рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные на Fe,Vце для двух растворителей: I) 42,5 CaO 50,0 Al₂O₃ и 7,5% MgO (кривые и II) 40,0 CaO, 25,0 Al₂O₃, 28,0 SiO₂ и 7,0% MgO (кривые *3*, *4*). К ним влялось соответственно 1,5; 3,0; 1,4 и 2,8% V₂O₅. Наблюдающиеся лредельные токи $(i_{\rm n})$, равные 0,12; 0,27; 0,16 и 0,27 а/см², пропорционы содержанию V2O5 в расплавах. При сопоставлении первых участков ых с уравнением концентрационной поляризации

$$-\eta = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 + \frac{i}{i_{\pi}}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\pi}}\right) \tag{1}$$

ывалось, что коэффициенты диффузии в жидком железе значительно ше, чем в расплавленных окислах $(^6)$, т. е., что $i_{_\Pi}^{'}\gg i_{_\Pi}$ и

$$-\eta \cong \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\Pi}} \right). \tag{2}$$

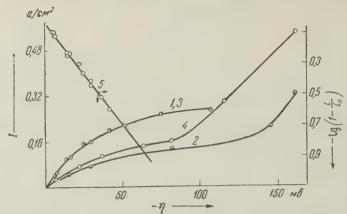
Оказалось, что все точки этих участков укладываются в координатах $\left(1-\frac{i}{i_{\rm n}}\right)$ на прямую (5, рис. 1) с угловым коэффициентом, отвечаю-

Гропорциональность величины $i_{\rm n}$ содержанию ${
m V_2O_5}$ и применимость нения (2) при $n\cong 5$ указывают, что на катоде происходит восстанове пятивалентного ванадия до металлического

$$V^{5+} + 5e = V. (3)$$

этом скорость процесса лимитируется диффузией ионов V^{5+} .

Судя по значениям стандартных изобарных потенциалов образов окисла из элементов, на вторых участках кривой 2 должен разряж алюминий, а кривой 4 —кремний. Иначе говоря, в наших условиях



можно раздельное осаждение ванадия и кремния. Чтобы подтверсказанное, изучалась поляризация в расплавах с небольшими добав

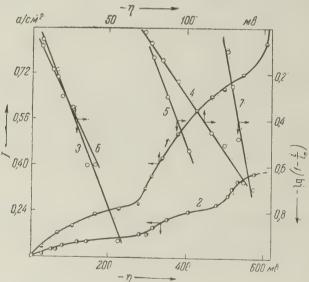


Рис. 2. Поляризационные кривые для расплавов CaO—MgO—Al $_2$ O $_3$ с малыми добавками SiO $_2$ и V $_2$ O $_5$. I в безжелезистых электролитах, 2 в присутствии FeO и Fe $_2$ O $_3$, 3, 4, 5, 6 и 7 в координатах η , $\lg\left(1-\frac{i}{i_\Pi}\right)$ каждой ветви (до предельных токов) кривых I, 2 ссответственно

рдинатах η , $\lg\left(1-\frac{i}{i_{\rm m}}\right)$ отвечают прямые 3 и 4. Вычисленные по их овым коэффициентам значения n близки соответственно к пяти и ырем. Это свидетельствует о том, что первая ветвь отвечает процессу (3), торая — разряду ионов кремния:

$$Si^{4+} + 4e = Si.$$
 (4)

Следует отметить, что значения $i_{
m n}$ для кремния и ванадия отличаютс ${f x}$ мерно в 2,5 раза, тогда как мольные содержания их в расплаве — в

раза. Это говорит о несколько боль-

внению с ванадием.

Ранее в близком по составу электрое, но не содержащем V₂O₅. пределье токи отсутствовали даже для контрации SiO₂, не превышающей 10%. и наблюдались лишь при введении авок B₂O₃. По-видимому, в нашем чае влияние V₂O₅ подобно B₂O₃, так также позволяет выявить предельно ток для осаждения кремния.

Кривая 2 рис. 2 снята для того же плава, но в ячейке, не промытой ктролитом после расплавления женого катода. На ней имеются три ны, первые две из которых обязаны сутствию окислов железа в расве. Действительно, в координатах

 $\lg\left(1-\frac{i}{i_{\Pi}}\right)$ получаются соответстно прямые 5,6 и 7 с коэффициения n, равными примерно 1,2 и 5. угими словами, первой, второй и тьей ветвям отвечают процессы восновления $\mathrm{Fe^{3+}}$ до $\mathrm{Fe^{2+}}$, $\mathrm{Fe^{2+}}$ до Fe

оятно, вследствие установления равновесия

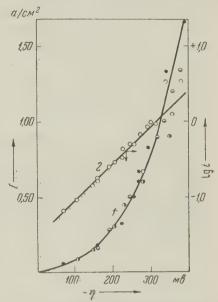


Рис. 3. Поляризационная кривая 1 для расплавов CaO — MgO — $\mathrm{Al_2O_3}$ — $\mathrm{SiO_2}$ при больших добавках $\mathrm{V_2O_5}$, прямая 2 — те же точки в координатах η , $\mathrm{lg}\ i$

 $^{5+}$ до V. Сказанное находится в согласии с ранее наблюдавшимся ведением окислов железа в расплавах CaO—MgO—Al $_2$ O $_3$ —SiO $_2$ и MnO—SiO $_2$ на катодах из сплавов Cu—Fe, Mn—Fe и Mn—Ag—Fe (7,8). Необходимо отметить, что поляризация при разряде ионов железа на годе из Fe, V была в нашем случае неустойчива и быстро спадала,

Fe
$$+[2Fe^{3+} = 3F^{2+}]$$
 (5)

При значительном повышении концентрации V_2O_5 можно было бы идать большого увеличения предельного тока и сильного понижения призации. Однако опыты, проведенные с расплавами состава 54% CaO, 6 SiO₂, 14% Al₂O₃ и 9% MgO, при добавках к ним 15, 19 и 35% рис. 3, здесь наблюдается значительная поляризация, не подчиняются уравнению 2. Подобное явление наблюдалось ранее при осаждении мния из расплавов, богатых SiO_2 (2). Вероятно, и в нашем случае онословлено накоплением около катода ионов низшей валентности, дифией их к «зеркалу» электролита и окислением газовой фазой до ионов шей валентности. В этом случае $i_{\rm II} \gg i$ и изменением второго слагаемого

уравнения (1) можно пренебречь. Кроме того, если начальная концентия ионов низшей валентности очень мала, то $i_{\rm n}'\ll i$, откуда

$$\eta \cong a - \frac{RT}{nF} \ln i$$
.

Действительно, точки кривой 1 рис. 3 укладываются в координа η , $\lg i$ на прямую 2 при коэффициенте n, близком к двум, что ответ процессу перезарядки

 $V^{5+} + 2e = V^{3+}$.

Таким образом, осаждение металлического ванадия и перезаря его ионов лимитируется их диффузией в оксидных расплавах. Эти и цессы могут осуществляться при более положительных потенциалах, выделение кремния. Однако присутствие окислов железа должно сниж выход по току ванадия, так как катодное восстановление Fe³⁺ и I протекает значительно легче.

Институт металлургии Уральского филиала Академии наук СССР Поступило 3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Сахарук, Г. М. Вайнштейн, Сообщ. Ленинградск. инст. метал № 15, 26 (1933). ² О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, ЖФХ, 29, 566 (1955). ³ Е Мусихин, О. А. Есин, ЖФХ, 32, 2410 (1958). ⁴ R. Didtshenko, E. Roch J. Am. Chem. Soc., 76, № 12 (1954). ⁵ Л. Н. Бармин, О. А. Есин, С. К. Чучрев, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 114 (1957). ⁶ М. Разсһке, А. Нагтшапп chiv Eisenhüttenwesen, 9, 305 (1955). ⁷ О. А. Есин, В. А. Чечулин, ЖФХ 355 (1958). ⁸ О. А. Есин, Г. А. Топорищев, ЖФХ, 31, 474 (1957).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. АСТАХОВ, И. Г. КИСЕЛЕВА И Б. Н. КАБАНОВ

ПОЛИМОРФИЗМ ДВУОКИСИ СВИНЦА И СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 III 1959)

В ряде работ встречаются указания на то, что две разные кристалличее модификации PbO_2 , ромбическая (α) и тетрагональная (β), имеют разные механические и физические свойства. Известно, например, что bO_2 имеет несколько большую плотность, чем β - PbO_2 (β). Д. И. Лейкис. К. Венстрем (β), определяя потенциал нулевого заряда двуокиси свинметодом измерения твердости, нашли, что твердость у α -модификации в выше, чем у β -модификации. В предыдущей работе (β) отмечалось, что ктролитические осадки β - β 02 значительно прочнее, чем осадки β - β 02. Известно, что механические и физические свойства электролитических дков металлов зависят от их структуры (β 1). Для окислов данных о струкее электролитических осадков в литературе весьма мало. В связи с тем, ряд свойств осадков α - и β - β - β 02 уже известны, представляло большой ерес исследование структуры осадков двуокиси свинца обеих модифий.

В данной работе эти осадки исследовались с помощью электронного миккопа. Образцами служили электролитические осадки двуокиси свинца волоте. α -PbO₂ получалась анодным осаждением из нейтрального расова Pb(NO₃)₂ током 3,6·10⁻⁴ a/cм², β -PbO₂ — электролитической ресталлизацией этого осадка в 8N H₂SO₄ током $3\cdot10^{-5}$ a/cм *. Кристалликая модификация образцов определялась рентгенографически.

Электронномикроскопическое исследование производилось методом угольреплик. Реплики подтенялись хромом или платиной. В тех случаях, реплики не подтенялись. Работа водилась на электронном микроскопе УЭМ-100 при напряжении 60 кв

тектроннооптическом увеличении 11000.

Наши опыты показали, что ромбическая модификация двуокиси свинца азует прочные осадки. Они состоят из сравнительно крупных (порядка ого микрона) кристаллов, плотно прилегающих друг к другу (рис. 1). цки тетрагональной модификации значительно менее прочны. Они дставляют из себя рыхлую массу, состоящую из плохо связанных между но мелких игольчатых кристалликов. Длина этих кристалликов не презает, как правило, 0,5 µ, толщина — 0,03 µ (рис. 2).

Гаким образом, кристаллы α- и β-PbO₂ имеют резко различающиеся перы и форму. Случаи, когда кристаллы различных модификаций одого же соединения обладают различным габитусом, уже описывались тературе. В качестве примера можно привести работы, в которых иссле-

лся диморфизм кристаллов фталоцианина меди (5).

Іричина образования разных модификаций двуокиси свинца в зависии от условий получения окончательно не установлена. Есть предполо-

⁸ При осаждении из $15\%~{\rm Pb}({\rm NO_3})_2$ током $3\cdot 10^{-6}$ а/см 2 получается такой же осадок, и при осаждении током $3\cdot 10^{-4}$ а/см 2 . Электрохимическая подготовка осадков ${\rm PbO_2}$ вводилась П. И. Тяглой, которой мы выражаем большую благодарность.

жение, что с изменением pH при получении осадка меняется механизм с ктрохимического процесса. По мнению Файткнехта и Гаумана (6) и дру авторов (1) при электрокристаллизации разных модификаций двуокиси св ца в процессе участвуют разные комплексы четырехвалентного свина $^{\alpha}$ -PbO2 образуется с участием комплекса с группой OH $^{-}$, 3-PlO2 — с у стием комплекса с группой SO $_4^{2-}$. Согласно этому механизму $^{\alpha}$ -модификация — только окислением сульфата свинца в кислой среде, а 3-модифи ция — только окислением сульфата свинца в кислой среде. Возражен против такого механизма служит прежде всего то, что соединения четыр валентного свинца могут заметно растворяться лишь в очень концент рованных растворах $^{\alpha}$ начиная с $^{\alpha}$ 0, тогда как осадки $^{\alpha}$ 1 лучаются электрохимически и в более разбавленных растворах. Кроме го, и в кислой среде может образоваться осадок $^{\alpha}$ -модификации $^{\alpha}$ 1 факт тоже противоречит механизму, предложенному Файткнехтом и $^{\alpha}$ 1 маном.

Нам кажется более правильным связывать возникновение различи модификаций PtO₂ при электрокристаллизации не с образованием д разных комплексов в растворе, а с адсорбционными явлениями на пове ности растущих кристаллов двуокиси. В предыдущей работе параллел между адсорбцией серной кислоты и образованием 3-Р₺О₂ был эксперим тально установлен путем измерения адсорбции серной кислоты совмес с рентгеноструктурными исследованиями сбразующегося при электрок сталлизации осадка двуокиси свинца (3). Было установлено, что из 0,0 раствора серная кислота заметно на двуокиси свинца не адсорбирует Осажденная в этих условиях двуокись свинца представляет собой а-мо фикацию. На рис. За приведена микрофотография осадка PbO₂, получ ного при окислении сульфата свинца в 0,01 N H₂SO₄. Как видно из эт рисунка и по внешнему виду этот осадок очень похож на осадок α-РЬ полученный в нейтральном растворе (рис. 1). Более того, α-PbO2 мож получить даже окислением PbSO₄ в 8 N H₂SO₄, если ослабить адсорби серной кислоты. Такие условия можно создать, если в 8 N раствор Не ввести добавку CoSO₄ (8). Микрофотография осадка α-PbO₂, полученн в 8 N H₂SO₄ в присутствии CoSO₄, представлена на рис. 3 б. Следует от тить, что осадки α-PbO2 на рис. З получены окислением сульфата свин это противоречит мнению (1,6) о том, что окислением PbSO₄ может быть лучена только 3-модификация PbO₂.

Как отмечалось выше, крупнокристаллические осадки α-PbO₂ облада более высокой прочностью, чем мелкокристаллические осадки β-PbO₂. Р личие в механической прочности осадков двух типов представляет больш практический интерес. Так, например, одним из основных требован предъявляемых к массивным электродам из двуокиси свинца, применящимся в гидрометаллургии, является высокая механическая прочность ос ка двуокиси. Механической прочностью и воспроизводимостью строег электрода из двуокиси свинца определяется также качество свинцов

аккумулятора.

На основании результатов нашей работы можно предполагать, что пр ность активной массы положительных пластин в свинцовом аккумулят связана с кристаллической структурой двуокиси свинца, т. е., в конечесчете, с адсорбцией серной кислоты. В частности, большую роль, по-види му, играет размер кристаллов. Как известно, необратимая адсорбция посроннего вещества может мешать нормальному развитию и большому ровсех граней кристаллов. Со случаем такого влияния адсорбции H₂S очевидно, мы и имеем дело при образовании β-PbO₂ (рис. 2). Согласуетсятим представлением и результат опыта получения осадка двуокиси сви из 0,01 и 8N H₂SO₄ в присутствии BaSO₄. Добавка сернокислого бар введенная в положительную пластину аккумулятора, приводит к постепному разрушению активной массы положительной пластины, так назыв мому «оползанию» ее поверхности, если аккумулятор работает в услови



Рис. 1. Осадок α-PbO₂, полученный в 15% Pb (NO₃)₂



Рис. 2. Осадок β -PbO₂, полученный в $8~N~H_2SO_4$

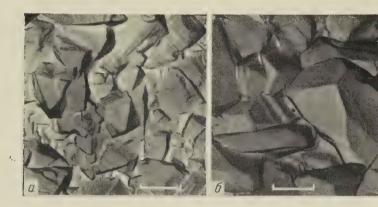


Рис. 3. a — осадок α -PbO $_2$, полученный в 0,01 N H $_2$ SO $_4$; δ — осадок α -PbO $_2$, полученный в 8 N H $_2$ SO $_4$ с добавкой CoSO $_4$



 ${
m Puc.}\ 4.\ {
m Ocaдok}\ {
m PbO_2},\ {
m полученный}\ {
m B}\ 0,01\ N\ {
m H}_2{
m SO}_4\ {
m c}\ {
m добавкой}\ {
m BaSO}_4$



модических полных разрядов и зарядов при («флотирующем» подзаряккумулятора действие BaSO4 незначительно (8)). На рис. 4 представлены рофотографии осадков, полученных в тех же самых условиях, что и осадна рис. 2 и 3 а, с той лишь разницей, что в электролиты вводилась добав-ВаSO4. Электролит представлял собою насыщенный раствор этой соли в и 8 N серной кислоте. Сравнение рис. 3 а и 4 а показывает, что сульфат ия в разбавленном растворе кислоты способствует разрушению плотной уктуры двуокиси свинца, с чем может быть связано уменьшение прочти пластины аккумулятора.

Институт электрохимии Академии наук СССР Поступило 25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Во de, E. Voss, Zs. Elektrochem., 60, 1053 (1956). ² Д.И. Лейкис, Е.К. кстрем, ДАН, 112, 97 (1957). ³ И.Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ДАН, 1042 (1958). ⁴ К.М. Горбунова, О.С. Попова, Н. А.Сутягина, Ю. М. пукаров, Рост кристаллов, М., 1957; Н. Fischer, Elektrolitische Abscheidun. Elektrokristallisation von Metallen, Berlin, 1954. ⁵ E. Suito, N. Uyeda, Procgm. Acad., 32, 182 (1956); J. Elektronmicroscopy, 4, 36(1956); 6, 24 (1958) ⁶ P. Ruetschi. Cahan, J. Elektrochem. Soc., 105, 369 (1958); J. Burbank, J. Elektrohem. 104, 693 (1957). ⁷ F. Dolezalek, K. Finch. Zs. anorg. u. allgem. Chem., 50. 906). ⁸ И.Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ДАН, 108, 864 (1956) ⁹ Е. И, е пакова, Б. Н. Кабанов, Сборн. работ по аккумуляторам, М., 1958, стр. 58. ittman, Н. Нагпег, J. Elictrochem. Soc., 101, 533 (1954).

9*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГ:

Н. Н. СЕВРЮГОВА, О. В. УВАРОВ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНКОВ

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ХЛОРИСТОГО БОРА

Легкий изотоп бора B^{10} обладает большим (3990 барн), а изотоп малым (005 барн) сечением захвата тепловых нейтронов (1). Такое больм различие свойств изотопов бора в поглощении тепловых нейтронов пр ставляет интерес для использования их в ядерной технике. Легкий изот B^{10} применяется для заполнения счетчиков нейтронов, а также молбыть использован для защиты от нейтронного излучения и для регулирония работы реакторов. Последнее, видимо, целесообразнее всего на мобиных установках.

Разделение изотопов бора получено при использовании электромага ного метода, термодиффузии, диффузии через пар, химического изотопа обмена и ректификации. Первый и третий способы, хотя и дают высокое ределение, но малопроизводительны. Термодиффузия не дала ожидаемого ределения. В настоящее время наиболее удобным для получения В¹⁰ моссчитать ректификацию и химический изотопный обмен. Оба метода тех чески разработаны. Мы считаем, что одним из экономически целесообриных методов производства изотопов бора является ректификация В

Юри (2) высказал предположение о возможности разделения изото бора методами химического обмена и ректификацией галогенидов бора в 1935 г. На основании спектроскопических данных обычными метод статистической механики он рассчитал величину константы разделе $\alpha = P_{\text{B}^{10}\text{Cl}_3}/P_{\text{B}^{11}\text{Cl}_3}$, которая оказалась равной 1,013 при 25°. Однако экс риментальное исследование показало, что легколетучим является не B^{10} а B^{11}Cl_3 .

Грин и Мартин (3) произвели ректификацию BCl_3 на стеклянной коловысотой 160 см и диаметром 20 мм, заполненной кольцами Дикс $(1,5\times1,5$ мм). Было получено обогащение в кубе $B^{10}Cl_3$ в 1,35 р; Разделительная способность колонки была оценена авторами как эт валентная 192 теоретическим ступеням, а коэффициент разделе $\alpha=1.0018$.

М. Я. Кац, Г. М. Кукавадзе и Р. Л. Сердюк (4) ректификацией I на металлической лабораторной колонке получили B^{10} , обогащенны 1,4 раза. Авторы приняли разделительную способность колонки эквилентной 80 ступеням и определили коэффициент разделения для $+\alpha = 1,0043$.

Нами (5) была определена температурная зависимость коэффицие разделения $\alpha = P_{\rm B^{11}Cl_3}/P_{\rm B^{11}Cl_3}$ в интервале от + 12,7 до - 85°. Эта завимость описывается уравнением:

$$\log \alpha = 0,00483 - \frac{1,00757}{T}.$$

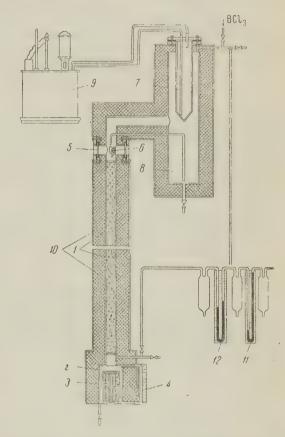
При нормальной температуре кипения $(+12,7^\circ)$ $\alpha=1,0030$ — величочень небольшая. Однако возможность осуществления процесса при к 1044

гной температуре и то обстоятельство, что BCl₃ в настоящее время ризводится в достаточном количестве, привели нас к мысли о необхопости подробного изучения ректификации BCl₃ с целью разделения изо-

пов бора.

Мы осуществили ректификацию BCl_3 в насадочных колонках нескольких нструкций, наиболее удобная и простая из них показана на рис. 1. Конка I высотой 12 м была изготовлена из труб нержавеющей стали с d=25 мм. Насадка представляла собой спирали $(2,0\times1,5\,$ мм) из проволоки жавеющей стали диаметром $0,2\,$ мм и помещалась между двумя сетками, петенными из проволоки.

иже к сеткам загружался ой более крупной насадки «Змм). Внизу колонки нацился испарительный куб представляющий собой ойной цилиндр. Во внутний цилиндр вставлялся ектронагреватель З мощномо около 300 вт. Куб был абжен уровнемерным стекм 4, припаянным через пеходную втулку из сплава вар». Куб имел два вентиодин для отбора проб, втой для слива жидкости. Крой

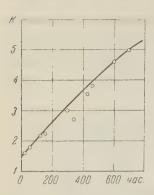


с. 1. Ректификационная колон1 — колонка, 2 — куб, 3 —
ектронагреватель, 4 — уровнеоное стекло, 5 — верхнее смотвое стекло, 6 — измерительный
фон, 7 — конденсатор, 8 — верхй исчерпывающий сосуд, 9 —
омостат, 10 — слой изоляции,
— манометр и 12 — дифференциальный манометр

того, к кубу был приварен патрубок для присоединения к дифференциальму манометру 12. В верхней части колонки находилось смотровое стекло для наблюдения за орошением. На уровне этого стекла в колонке был мещен переливной сифон 6, с помощью которого можно было замерять личество орошающей жидкости. Конденсатор изготовлен из трубы с 100 мм высотой около 700 мм. В верхней части конденсатора помещался суд, в котором циркулировала охлаждающая вода. Температура этой воды ддерживалась при помощи термостата ТС-15 с точностью $+0,2^\circ$. Нижя часть конденсатора служила исчерпывающим сосудом, в котором нахолось всегда около 5 л хлористого бора. Куб, колонка и конденсатор изоровались слоем мипоры (пенопласт) толщиной 200 мм; теплоизоляционе свойства этого материала оказались для нашего случая вполне рошими.

Перед пуском колонка вместе со всеми коммуникациями сушилась и оверялась на герметичность. Жидкий хлористый бор заливался из бална через конденсатор в колонку. После того, как колонка была на $^2/_3$ полнена, включался электрообогрев куба. Пары BCl₃, проходя через слой дкости, способствовали смачиванию насадки. В этом режиме «захлебы-

вания» колонка работала 1,5—2 часа, после чего излишняя жидкость с валась и устанавливалась рабочая мощность электронагревателя. Коло работала при давлении примерно на 500 мм выше атмосферного; пере



между низом и верхом колонки составлял 100 при плотности орошения около 340 см³ на 1 площади поперечного сечения в час. Температ охлаждающей воды была $+15^{\circ}$, а температура ж кости в кубе около $+23^{\circ}$. «Захват» жидкости со влял около 0,1 см³ на 1 мл насадки.

На рис. 2 показан ход нарастания содержа: В¹⁰Сl₃ в кубе. Как видно, за 29 суток было по

Рис. 2. Обогащение B^{10} в кубовой жидкости со време $K=\frac{N\left(1-n\right)}{n\left(1-N\right)}$, где N-концентрация легкого изотопа кубе, n- концентрация легкого изотопа в верху коло

чено 5-кратное обогащение при содержании в кубе около 100 см³ жидкос. Из рисунка видно также, что стационарное состояние за это время дости нуто не было. Расчет показал, что разделительная способность колон (максимально возможная) эквивалентна 800 теоретическим ступеням, должно обеспечить получение продукта с содержанием около 75 моль В¹⁰Сl₃.

Ориентировочный расчет показал, что описанный метод производс элементарного бора оказывается экономически приемлемым.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 5 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Атлас эффективных нейтронных сечений элементов, Изд. АН СССР, 15 ⁸ Г.Юри, Сборн. Химия изотопов, № 1, ИЛ, 1948, стр 86. ³ М. Green, G. M. tin, Trans. Farad. Soc., 48, 5 (1952). ⁴ М.Я. Қац, Г.М. Қукавад. О.Л. Сердюк, ЖТФ, 26, 2744 (1957). ⁵ Н.Н.Севрюгова, О.В.Увар. И.М. Жаворонков, Атомная энергия, № 4, 113 (1956).

ГЕОЛОГИЯ

А. Г. АЛИЕВ

ОБ ИСТОЧНИКАХ СНОСА ОБЛОМОЧНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕЗО-КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЕНОСНЫХ РАЙОНОВ АЗЕРБАЙДЖАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 20 III 1959)

Вопрос установления закономерностей в распределении ассоциации ломочных минералов на площади бассейна является одним из основных еньев палеогеографического анализа тех или иных стратиграфических дразделений. Поэтому за последнее время этому вопросу уделяется все врастающее внимание (1-6).

В настоящем сообщении сделана попытка в общих чертах выделить для зо-кайнозойских отложений нефтеносных районов: Прикаспийско-Кунского, Апшеронского, Кабистано-Шемахинского, Прикуринского, Кивабадского и Ленкоранского — терригенно-минералогические провинции, зязав их с возможными источниками сноса обломочного материала.

Для всех стратиграфических горизонтов юры юго-восточного Кавказа деляются следующие провинции: 1) северо-восточная — Прикаспийская, торая характеризуется относительно повышенным содержанием граната, инетита и ильменита, подчас значительным количеством слюд, а в составеткой фракции — кварца; 2) юго-западная — Халтанско-Илисуинская, торая характеризуется относительно повышенным содержанием слюд, пркона, турмалина, а в составе легкой фракции — полевых шпатов и обмков пород.

Указанное распределение ассоциаций обломочных минералов в сочетаи с фациальными особенностями осадков юры дает основание предполать местоположение источников сноса на севере и на юге. При этом северя суша, возможно, располагалась в районе северной котловины Каспия,
отягиваясь в районе Предкавказья, а южная суша находилась в пределах
уринской впадины; судя по минералогическому составу, она слагалась
леозойскими метаморфическими породами — слюдистыми, кварцево-плаоклазовыми, кварцито-серицитовыми сланцами и реже — кварцитами.

Северная суша, в отличие от южной, слагалась гнейсами, гранитами, слю-

стыми сланцами и др.

В отношении отложений мелового возраста мы располагаем большим ктическим материалом. По существующим данным ясно вырисовывается днятие в области Ширванской суши (7,8), а также на Главном Кавказском ебте. Вместе с тем, в результате предмелового размыва, перестает суствовать как область питания северная суша. Поэтому в период формирочия всех стратиграфических горизонтов мела основной обломочный мариал поступал за счет размыва южной суши и внутренних поднятий в осей части главного хребта. Для всего мела существует единая терригеннонералогическая провинция, осадки которой характеризуются относицыным преобладанием группы устойчивых минералов, слюд, магнетита, ьменита, а в составе легкой фракции — обломков пород.

Только в Кировобадском районе в этот период формирование осадков рисходило за счет размыва эффузивов, развитых на современной терри-

тории Малого Кавказа, что подтверждается ассоциацией таких терриных минералов, как роговые обманки, пикотит, эпидот, апатит и др.

Переход от верхнемеловых отложений в третичные на территории Аз байджана ознаменовался значительным поднятием на Большом и Ма.

кавказе.

Анализ минерального состава осадков палеоцена и эоцена даст возм ность решить вопрос о местонахождении источников обломочного мате

ала для формирования этих пород.

На территории Прикаспийско-Кубинского района характерной ас циацией пород палеоцена и эоцена являются в легкой фракции облов пород, кварц, полевые шпаты, а в тяжелой — слюды и устойчивые миралы, т. е. ассоциация, характерная для образований сланцевой юры и восточного Кавказа (2).

Для северного Кобыстана и Шемахинского района характерной ас циацией являются обломки эффузивов, полевые шпаты, реже кварц, тяжелой фракции — пироксены и роговые обманки, эпидот и слюда, т. ел социация минералов, характерных для эффузивов, широко развитых в за

Лагических гор.

В Кировабадском районе пресбладающими минералами являются длевые шпаты, реже кварц, а в тяжелой фракции — устойчивые миралы, апатит, пикотит, реже пирсксены и роговые обманки, т. е. ассовция, характерная для основных пород, широко развитых в северных пр

горьях Малого Кавказа.

В Ленкоранском районе характерной ассоциацией являются облого эффузивов, малое содержание кварца, а в составе тяжелой фракции — устинивые минералы, пикотит, слюды, т. е. минералы, характерные для утрассновных образований, широко развитых в высокогорной части Талыских гор.

Исходя из указанного, следует сделать вывод, что в момент формирсния осадков палеоцена и эоцена Азербайджана разрушились как осадочно

так и изверженные породы.

В Прикаспийско-Кубинском районе, на Апшеронском полуострове в Кобыстане развиты породы, образованные за счет разрушения мезозойско осадочных образований Большого Кавказа и эффузивов Лагичских га в Кировабадском районе и в Талыше — основные и ультраосновные роды Малого Кавказа и высокогорной части Талыша.

В последующем на территории Азербайджана происходит накоплет

осадков майкопской свиты.

Анализ обширного материала по петрографическому изучению эт отложений позволяет заключить, что в период формирования осадков макопа на территории Азербайджана обломочный материал получался за стразмыва мезозойских отложений юго-восточного Кавказа, эффузивов Јгических гор, основных и ультраосновных образований северного скло Малого Кавказа и высокогорной части Талыша.

Интерес представляет установление источника сноса минералов, своственных метаморфическим породам — дистену, ставролиту и силлим ниту, которые в большом количестве встречаются в нижнем майкопе ю

ного Кобыстана.

Судя по петрографическим данным, указанная ассоциация минерал в южном Кобыстане могла возникать за счет размыва предполагаемого Ши ванского поднятия (1,7), существование которого отчетливо устанавливает с хадумского периода. Эта суша была сложена метаморфическими или г реотложенными породами, среди которых были развиты песчаные пород

Следующий этап формирования осадков обнимает тортонский век, с к торым связаны значительные изменения в геотектоническом строении обл

стей сноса (8).

В Прикаспийско-Кубинском районе тортонские отложения в основно носят полимиктовый характер. В петрографическом составе этих образ 1048

ий много обломков пород, мало кварца и полевых шпатов. В составе тяпой фракции отмечаются слюды, устойчивые минералы. Примерно тот же нералогический состав сохраняют тортонские отложения на Апшеронм полуострове, в северном Кобыстане и в Шемахинском районе. Исклюние составляет увеличенное содержание пироксенов и роговых обманокайонах северного Кобыстана.

В юго-восточном Кобыстане в составе тортонских отложений отмется значительная примесь песчаного материала, сложенного в основном прием и характеризующегося присутствием в составе тяжелой фракции

тена, ставролита и силлиманита.

В Ленкоранском районе тортонские отложения сложены полевыми шпа-

ии, слюдой, устойчивыми минералами и пикотитом.

Указанный минеральный состав тортонских отложений дает возможность ключить, что основными областями сноса для их формирования по-прежиу служили Главный Кавказский хребет, Малый Кавказ, высокогорная пасть Талыша и суша, расположенная в низовьях Куринской депрессии. Томе того, в отличие от предыдущих периодов, в формировании осадков этона значительное участие принимал материал, сносимый с севера из пасти Русской равнины, за счет которого образовались караганские и кон-

кие отложения яламинского участка Прикаспийского района.

В терригенно-минералогическом составе сарматских отложений наблюотся следующие различия: в Прикаспийско-Кубинском районе отмется ассоциации, свойственные мезозойским породам юго-восточного вказа,— обломки пород, полевые шпаты, редко кварц, слюда, устсйвые минералы; на Апшеронском полуострове, в Шемахино-Кубинском йоне преобладающими являются полевые шпаты, кварц, обломки пород, в составе тяжелой фракции — устойчивые минералы, слюды с примесью роксенов и роговых обманок, т. е. ассоциации, характерные для мезойских и палеогеновых образований юго-восточного Кавказа; в западном ербайджане (Эльдарская степь) ассоциация тяжелых минералов характизуется слюдой, апатитом, устойчивыми минералами, которые свойзенны основным и отчасти кислым порсдам, в изобилии развитым на серо-западном склоне Малого Кавказа. Наконец, минералы сармата в предрыях Талыша представлены теми же разностями, что и породы предыдумх свит, и поступали за счет размыва местных материалов.

Из сказанного следует, что в момент образования осадков сарматского уса на территории Азербайджана терригенный материал поступал солонов Главного Кавказского хребта, в том числе Дзирульского кристалческого массива, с Малого Кавказа и горного Талыша. В незначительном личестве терригенный материал черпался также с Ширванского подняя, за счет размыва которого образовалась песчано-глинистая толща юго-

сточного Кобыстана.

Примерно те же источники сноса кластического материала сохранились

период формирования осадков меотического яруса (1).

К началу понтического времени происходили новые поднятия в югосточном Кавказе и в связи с этим в ряде районов имели место перерывы

осадкообразовании.

Анализ минерального состава, в сочетании с литологическим, позволяет ключить, что в период формирования понтических отложений терригений материал сносился с юго-восточного Кавказа, где размывались мезонские породы. За счет последних образовались понтические отложения,

ввитые в Прикаспийско-Кубинском районе.

В сложении понтических осадков, развитых на Апшеронском полуостве, в Кобыстане и в Шемахинском районе, помимо мезозойских образоний, значительное участие принимают палеогеновые и миоценовые обзования и эффузивы Лагичских гор. Интерес представляет установление можных источников сноса терригенного материала и характера размымых пород, послуживших для формирования пород продуктивной толщи.

Выше мы отметили, что на территории Прикаспийско-Кубинского она в составе терригенных минералов преобладают гранат, циркон, сли магнетит и ильменит, редко эпидот, т. е. ассоциации, характерные для м зойских и палеогеновых отложений, развитых по северному склону восточного Кавказа.

Для пород продуктивной толщи Апшеронского полуострова характер является большое содержание кварца, дистена, ставролита, присутс которых уменьшается в южном и юго-западном направлениях $\binom{1,3}{3}$.

Указанное обстоятельство позволяет заключить, что основной тергенный материал, послуживший формированию продуктивной толщи шеронского полуострова, поступал с севера, и при этом размывались роды метаморфические или переотложенные, богатые кварцем и минерала свойственными метаморфическим породам.

Гипотетическое местоположение указанной суши допускается нами. Каспийском перешейке, погребенном в настоящее время в Каспийском м

Для продуктивной толщи Кобыстана характерными являются слиэпидот и группа устойчивых минералов, т. е. ассоциация, характерная и мезозойских и олигоцен-миоценовых отложений юго-восточного Кавказ

Для пород продуктивной толщи Прикуринской низменности характей пироксены, роговые обманки и эпидот, содержание которых постепскуменьшается в северо-восточном направлении, в сторону Апшеронск полуострова. Эти минералы, свойственные основным и ультраоснови породам, по нашему представлению, поступали с северного склона Мала Кавказа, где размывались основные и ультраосновные породы, в изобитам встречающиеся.

Акчагыльской трансгрессией заканчивается век продуктивной тол Анализ петрографического и минерального состава позволяет закчить, что в период формирования акчагыльских отложений на террито Азербайджана терригенный материал поступал как с юго-восточного он чания Кавказского хребта, так и с северных склонов Малого Кавказа.

Смена акчагыльского бассейна апшеронским происходила в более скойной тектонической обстановке; основные терригенные материалы ч пались почти из тех же областей сноса, что в период охлаждения осадакчагыльского яруса.

Институт геологии Академии наук АзербССР Поступило 20 III 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.Г. Алиев, Петрография третичных отложений Азербайджана, Изд. АН АзербС 1951. ² А.Г. Алиев, Э.А. Даидбекова, Осадочные породы Азербайдна, 1955. ³ В. П. Батурин, Петрографический анализ геологического прошл по терригенным компонентам, Изд. АН СССР, 1947. ⁴ Н.В. Логвинен ко, Л. логия и пелеогеография продуктивной толщи Донецкого карбона, Изд. Харьковск. унив. им. Горького, Харьков, 1953. ⁵ С.Г.Саркисян, Петрография майкопски сарматских отложений Восточной Грузии и палеогеография времени их образованИзд. АН СССР, 1952. ⁶ А.Д.Султанов, Литология продуктивной толщи Азербажана, Баку, 1949. ⁷ В.Е.Хаин, Геотектоническое развитие юго-восточного Кавка Азербайджан, 1950. ⁸ В.Е.Хаин, А.Н. Шарданов, Геологическая истористроение Куринской впадины, Изд. АН Азерб ССР, 1952.

ГЕОЛОГИЯ

Ю. М. ВАСИЛЬЕВ

О СТРОЕНИИ И ВОЗРАСТЕ СЫРТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНОГО ЗАВОЛЖЬЯ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 9 II 1959)

В 1951—1956 гг. автор имел возможность изучать сыртовые отложения авным образом по материалам буровых работ) в южной части сыртовой внины в пределах Волго-Уральского междуречья (к югу от железной доти Саратов — Уральск). При этом было установлено, что сыртовые отлония по своему характеру, строению и возрасту мало отличаются от анагичных толщ покровных образований, развитых в центральных и юж-

х областях Европейской территории СССР.

Мнения различных исследователей о строении сыртовой толщи довольно этиворечивы. Одни рассматривают описываемую толщу как единый страграфический комплекс $({}^5,{}^8)$, другие разделяют эти отложения на две тол- $(^2,^{13})$. Наиболее дробное расчленение сыртовой толщи произведено П. Саваренским $(^{11},^{12})$, выделявшим три самостоятельных горизонта, разчающихся по цвету и составу пород. Схемы Саваренского придержиотся большинство геологов и в дальнейшем $((^3, ^{10})$ и др.). По А. И. Москвину (⁵), сыртовая толща — геологически однородная свита осадков.

Полученные автором данные позволяют несколько дополнить схему, едложенную Ф. П. Саваренским. Сыртовая толща по характеру слагаюих ее пород и по наличию прослоев ископаемых почв подразделяется на сколько горизонтов. Верхняя часть толщи сложена желто-бурыми пылетыми суглинками, неслоистыми, с небольшими известковистыми и гипсоми включениями. Эта часть разреза разделяется на два горизонта (I и II) держанным прослоем погребенной почвы (P_1) , лежащей на глубине 6 м. В наиболее высоких частях водоразделов в верхнем (I) горизонте недко наблюдается еще один почвенный прослой (P_1^{-1}) , подразделяющий гозонт I на два подгоризонта (I_1 и I_2). В основании горизонта II также наюдаются следы почвообразования ($P_{
m 2}$). Горизонты I и II залегают плащеразно, что вскрывается по разрезам многочисленных скважин.

Средняя часть сыртовой толщи сложена суглинками и глинами преимуственно бурых тонов — сероватыми, бурыми и т.д., а также коричнего-бурыми (горизонт III); здесь часто встречаются раковины преснодных моллюсков, железисто-марганцовистые и известковистые стяния и т. д. Мощность горизонта III 10—20 м. Он ложится на нижний (IV) ризонт толщи, в кровле которого часто наблюдается хорошо выраженная копаемая почва (P_3) . Горизонт IV сложен преимущественно глинами кочневыми, красноватыми, желтыми, иногда зеленоватыми и темно-бурыми. верхней части обычно преобладают более пылеватые и светлые породы, да как внизу наблюдаются красноватые и пестрые глины. В средней ти горизонта иногда прослеживается неясно выраженная погребенная ива (P_2) . Глины IV горизонта часто ложатся на слоистые песчано-глинистые оды, мощностью 1—3 м (горизонт V), которые книзу постепенно сменяся песками подсыртового горизонта, составляя одно стратиграфическое юе с ними, а вверху отделены от IV горизонта (т. е. от собственно сыртовой толщи) ископаемой почвой (P_4) или размывом. В других случаях поремом торизонта ложатся с размывом непосредственно на подсыртовые песку

Погребенные почвы, наблюдаемые в сыртовой толще, выражены довольтипично; они представлены гумусовой породой, сопровождаемой выдениями извести (белоглазка, псевдомицелий и др.), гипса, железистыми делениями, характерными для горизонта вмывания; отчетливо наблюдаю

кротовины (в обнажениях и в кернах колонкового бурения).

Выделяемые нами слои и горизонты не всегда удается распознать по резам скважин, поскольку почвенные горизонты могут быть уничтожены резам скважин, поскольку почвенные горизонты могут быть уничтожены резам скважин, поскольку почвении. Иногда вся толща кажется сложен однородными породами, что, например, наблюдается вблизи поднятий щего Сырта, где описываемые отложения к тому же обогащены прод тами разрушения коренных пород. На Волго-Ерусланском междуре породы сыртовой толщи местами значительно опесчанены и слои погребных почв почти не выражены в разрезе. Тем не менее, на значитель территории юга сыртовой равнины отчетливо вскрывается ярусность в стении сыртовой толщи, на что неоднократно указывали и прежние исслезватели.

Произведенное расчленение сыртовой толщи на указанные горизов облегчает решение вопроса о возрасте как всей сыртовой толщи в целтак и ее отдельных горизонтов. По вопросу о возрасте описываемых от жений в литературе высказывались самые различные точки зрения, согла но которым одни авторы определяют возраст рассматриваемой толщи акчагыльский (5,6)*, другие относят к апшеронскому ярусу всю тол ((14) и др.) или ее нижние горизонты (3,10). Большинство же прежних исслователей (2,4,8,9,11-13) относят сыртовую толщу к четвертичной (в стар понимании) системе, считая, что она (толща) отделена от плиоценовых ос ков стратиграфическим перерывом и состоит из нескольких разновозраных горизонтов, сопоставляемых с соответствующими отложения Прикаспия. Наши наблюдения позволяют присоединиться к мнению э авторов.

Действительно, сыртовая толща лежит на континентальных подсыр вых песках, апшеронский возраст которых определяется тем, что они в р случаев отделены от морских акчагыльских слоев континентальными обра ваниями — желто-бурыми, коричневыми и красноватыми глинами, со с дами почвообразования в кровле. Эти глины тесно связаны с морским. чагылем. В других случаях в основании подсыртового (домашкинского) ризонта имеется слой базального галечника, или горизонт размыва, от лякщий подсыртовые пески от акчагыла $((^{1-3}, ^{10-12}))$ и мн. др.). По данн А. В. Вострякова, подсыртовые пески трансгрессивно перекрывают разлі ные горизонты акчагыла, в том числе и самые верхние, сопоставляемые с верхнеакчагыльскими слоями Каспийского бассейна. Все это свидете. ствует о наличии размыва, т. е. о стратиграфической обособленности подсе товых песков от акчагыла и, следовательно, о более молодом, чем акчагыл ский, возрасте подсыртового горизонта. По скважинам удалось проследь указанный горизонт до южной границы сыртовой области и установить, ч подсыртовые пески по простиранию переходят в морские верхнеапшерс ские (c Apscheronia propinqua Eichw.) осадки. Следовательно, если сырг вая толща лежит на верхнеапшеронском подсыртовом горизонте и отделе от него погребенной почвой или размывом (3, 11, 12), то, естественно, сыртов толща по возрасту будет послеапшеронской.

В этом же убеждает поразительное сходство литологии и общего хара тера условий залегания сыртовых отложений и послеапшеронских осадк речных долин и северного Прикаспия. В самом деле, все эти отложения з легают поверх апшеронских слоев, представлены преимущественно конт

^{*} Найденная А. П. Мурылевой (6) апшеронская фауна моллюсков в караманских гл нах, которые прислоняются к сыртовым отложениям, оказалась, согласно данным А. И. М сквитина, не апшеронской, а хвалынской и, возможно, хазарской. 1052

тальными образованиями, сложены одинаковыми породами — суглинии и глинами желтых, бурых и коричневых тонов, содержат однотипные пючения, имеют почти равную мощность и одинаковое ярусное строение *. Сопоставляя между собой горизонты сыртовых и каспийских отложений. жно заметить, что нижний (IV) горизонт сыртовой толщи лежит почти одном уровне с континентальными бакинскими (астраханскими) слоями верного Прикаспия и сложен такими же, как и астраханские, красновами и коричневатыми глинами, содержащими крупные известковистые лючения; особенно легко проследить взаимоотношение сопоставляемых пожений в речных долинах, где при прослеживании астраханских слоев торону прилегающих сыртовых водоразделов наблюдается некоторое пошение уровня залегания этих слоев, соответствующее повышению к воразделам горизонта подсыртовых песков, и слабое увеличение их мощнои. Все это позволяет присоединиться к мнению Г. Ф. Мирчинка, Б. А. Мопровского и др. $({}^2, {}^4, {}^{11}, {}^{14}, {}^{15})$, сопоставлявших красно-бурые сыртовые глис бакинскими (астраханскими) отложениями Прикаспия (хотя этим не исключается некоторое понижение возраста IV горизонта при посленощих исследованиях).

Средний (III) горизонт описываемой толщи сопоставляется нами с нижнезарскими слоями Прикаспия. При этом мы исходим из того, что сопоставляые отложения занимают одно и то же место в стратиграфических разрех сыртовых и каспийских отложений и представлены аналогичными, дольно пестрыми по цвету и составу породами, несущими признаки обравания во влажной среде. Прослеживая (по данным бурения) средний гозонт толщи с севера на юг и от водоразделов к прилегающим к ним долим, можно наблюдать, что упомянутый горизонт отчетливо сопоставляется нижнехазарскими отложениями по условиям залегания, мощности, литоргии и т. д. Подобное сопоставление не противоречит выводам Г. Ф. Мирнка, Ф. П. Саваренского, сопоставлявших коричнево-бурые сыртовые

ины с хазарскими слоями Прикаспия.

II горизонт сыртовой толщи сопоставляется с ательскими слоями, покольку и тот, и другие залегают на нижнем хазаре, представлены одинаовыми желто-бурыми лессовидными суглинками; эти отложения сплошным ехлом, выдержанным по мощности и составу пород, покрывают как сырто-

ую равнину, так и Прикаспийскую низменность.

Верхний (I) горизонт толщи легко сопоставляется с нижнехвалынским призонтом Прикаспия: они повсеместно обнажаются на поверхности, слоены однородными желто-бурыми суглинками, имеющими одинаковую мощесть. От ательских слоев они отделены погребенной почвой (P_1) , которая выражена очень хорошо; залегая на постоянной глубине 4—6 м, она вляется отчетливым маркирующим слоем. Такое сопоставление находится соответствии с данными Ф.П. Саваренского и Б. А. Можаровского, относивих верхний горизонт сыртовой толщи к хвалынскому ярусу.

Произведенное сопоставление отложений является наиболее вероятным,

отя не исключаются и иные варианты таких сопоставлений.

Если приведенные данные по сопоставлению сыртовых отложений с понеапшеронскими каспийскими осадками справедливы, то они позволяют оставить вопрос о том, что основная масса сыртовых отложений могла обраваться эоловым путем; такое предположение подтверждается плащеобизным залеганием горизонтов сыртовой толщи.

Таким образом, данные о строении, возрасте и, возможно, генезисе сырвых отложений дают основание считать, что описываемая толща принципально не отличается от толщ покровных и лессовидных суглинков, разви-

их в центральных областях Европейской территории СССР.

^{*} Д.В.Наливкин (7) указывает, что сыртовые отложения имеют наибольшую мощность центральных частях водоразделов, тогда как «в долинах мощность сыртовых глин быстро еньшается и они замещаются речными отложениями» (стр. 240).

Нет никаких оснований для того, чтобы рассматривать сыртовую толи как древнее, своеобразное, не имеющее аналогов геологическое тело. Сы) товая толща находится в одном ряду с прочими покровными образования (2,4,8,10,12) и др.).

Геологический институт Академии наук СССР Поступило 9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. В. В остряков, ДАН, 89, № 5 (1953). 2 И.П.Терасимов, Тр. Коминизуч. четверт. периода, 4, № 2 (1935). 3 М. М. Жуков, Плиоценовая и четвертични история севера Прикаспийской впадины. Проблемы Западного Казахстана, 2, М.—Л. 1945. 4 А. Н. Мазарович, Бюлл. информ. бюро Ассоц. по изуч. четверт. отлоб Европы, № 3—4 (1932). 5 А. И. Москвитин, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 12, № 1958. 6 А. П. Мурылева, Уч. зап. Саратовск. унив., 23, в геол. (1951). 7 Д. Наливкин, Учение о фациях, 2, М.—Л., 1956, стр. 240. 8 С. Неуструе А. Безсонов, Новоузенский уезд. Материалы к оценке земель Самарской губ., Смара, 1909. 9 С. Неуструев, Л. Прасолов, Самарский уезд, Материалы к оцеке земель Самарской губернии, Самара, 1911. 10 Н. И. Николасв, Тр. Комисизуч. четверт. периода, № 4, 2 (1935). 11 Ф. П. Саваренский, Тр. главн. геол.-разв. объед. № 44 (1931). 13 И.П. Хоменко, Изв. Геол. ком., 37, № 5—6 (1918). 14 Г. И. Худков, В. Ф. Игнатова, Научн. ежегодн. Саратовск. унив. за 1954 г., Саратов, 1951 Г. Ф. Мирчинк, Изв. Ассоц. научно-иссл. инст. Московск. унив., 2, в. 3—(1928). 16 Б. А. Можаровский, Изв. Нижневолжск. инст. краевед., № 3 (1929).

ГЕОЛОГИЯ

А. Г. ЖАБИН и Г. Н. МУХИТДИНОВ

ГИПОГЕННОМ ОРЕОЛЕ ВЫНОСА РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ВОКРУГ ИШНЕВОГОРСКО-ИЛЬМЕНОГОРСКОЙ ИНТРУЗИИ МИАСКИТОВ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 16 І 1959)

Вишневогорско-Ильменогорская интрузия биотитовых нефелиновых сиесов (миаскитов) расположена в ядре антиклинальной складки мередиствного простирания, являющейся структурной частью Сысертско-Ильтогорского антиклинория и сложенной гнейсами, кристаллическими слантогорского антикативного вышения в

пи ильменогорской свиты *.

Эндоконтактные разности миаскитов в результате взаимодействия с вмеощими породами превращены в безнефелиновые щелочные сиениты. ещающие породы экзоконтакта интрузии глубоко метасоматически измены в эгирин-авгитово-микроклиновые и биотито-микроклиновые фениты. щность контактного фенитового ореола различна, но он присутствует на

м протяжении контакта миаскитов с вмещающими породами.

При изучении минералогии зоны фенитов в северной части Вишневых было обнаружено большое разнообразие присутствующих в них акцестых минералов редких земель. Помимо ранее известных ортита, чевкита и эшинита, были обнаружены бастнезит, до этого найденный лишь Мочалином логу, бритолит, монацит, редкоземельный торианит, афит и ниобо-эшинит. Редкие земли присутствуют также в кальте, сфене (десятые доли процента) и в апатите. Внутри интрузии аскитов были сделаны лишь единичные находки манганортита (3), моната и эшинита.

Выделяется ряд парагенетических ассоциаций редкоземельных минелов, относящихся к различным этапам минералообразования, генети-

ки связанным с интрузией миаскитов.

Наиболее ранним парагенезисом редкоземельных минералов являются, цимо, ортитсодержащие фениты, фенитизированные гнейсы и кальциторисидо-скаполитовые породы. Ортит в них весьма характерный минерал. Обенно насыщены ортитом диопсидо-скаполитовые породы, расположене в пределах фенитового ореола. Ортитсодержащие фениты и диопсидополитовые породы залегают в виде пластовых тел и пропластков, выжанных по мощности и простиранию. В ортитсодержащих фенитах най-также бастнезит. На значительном удалении от фенитового ореола не по встречено ортитсодержащих пород. Характерно, например, что гориты диопсидо-скаполитовых пород, находящихся в фенитах, весьма нацены ортитом, тогда как горизонты этих же пород на значительном удании от интрузии миаскитов не содержат ни ортита, ни каких-либо других (коземельных минералов.

Следующая парагенетическая ассоциация (эшинит, бетафит и ортит) пурочена к полевошпатовым пегматитам, залегающим в фенитах и феничамированных гнейсах. Часть этих жил является силифицированными миа-

^{*} Свита выделена Б. М. Роненсоном в 1958 г.

скитовыми пегматитами, другая часть — фенитизированными кварцимикроклиновыми гранитными пегматитами, залегавшими в ильменогорс свите. В бывших гранитных пегматитах эшинит, бетафит и ортит являки наложенной ассоциацией на уже сформированное полевошпатовое тепетматита, претерпевшего фенитизацию (уменьшение или исчезновение кида, появление эгирин-авгита, особой генерации альбита). Для этих мыралов характерно пространственно-плоскостное, цепочковидное или гламилковидное выделение в жилах и ассоциация с флюоритом, молибденити мусковитом, магнетитом. В гранитных пегматитах на известном удале от фенитового ореола указанные минералы нами встречены не были. Днефелино-микроклиновых (миаскитовых) пегматитов, пересекающих и ниты или гнейсы, чрезвычайно характерны эндоконтактные силифициванные оторочки, иногда занимающие жилу целиком, которые не содержения, но в которых появляется мусковит, корунд и эшинит. Эшил возникает также в экзоконтактных фенитовых оторочках этих жил.

Факты закономерного тяготения эшинита именно к эндо- и экзоконта с миаскитовых пегматитов, залегающих во вмещающих породах, говорят о сомненном выносе редких земель из пегматитов во вмещающие породы. Эслучай в весьма упрощенном виде иллюстрирует аналогичный процес

имеющий место в масштабах щелочного комплекса.

Зоны альбитизации в фенитах, возникшие в связи с общей стадией а битизации щелочного комплекса, также содержат эшинит и ортит, но в значительных количествах. При альбитизации кварцево-микроклинов жил с эгирин-авгитом в них появляются колломорфный монацит редко-земельный торианит в ассоциации с чевкинитом, цирконом и пир

хлором.

В связи с основной фазой стадии карбонатизации щелочного комплек проявленной также и в пределах фенитового ореола, связаны лишь едині ные находки собственно редкоземельных минералов — ортита и чевкини Основная масса редких земель рассеяна в кальците и апатите. Наибол интересные парагенетические ассоциации с участием редкоземельных мин ралов относятся ко второй фазе стадии карбонатизации, присутствующ в виде прожилков, выполняющих сколовые или разрывные трещины в ф нитах. Поверхности трещинных полостей покрыты друзами микроклиг альбита, эгирин-авгита, рутила, брукита, анатаза, а выполнены они кру нокристаллическим кальцитом, почти не содержащим редких земел В этих прожилках встречены бастнезит, ферриторит, ниобо-эшинит, орти барилит. В случае пересечения этими кальцитовыми прожилками ф нитизированных амфиболитов, в них появляется ортит, чевкинит в а социации с амфиболами, биотитом, титаномагнетитом и шорломитом, соде жащим 0,5% TR₂O₃. Кальцитовые прожилки в диопсидо-скаполитовы породах содержат ортит, ассоциирующий с несколько более поздним шабазитом, гейландитом и стронцианитом. Иногда возникают мономин ральные ортитовые прожилки. Подобная закономерная приуроченнос TR-минералов к заключительным фазам процесса карбонатизации отм чается также для карбонатитового комплекса Восточного Саяна (2).

После стадии карбонатизации в фенитах возникают кварцево-арфведс нитовые прожилки, тяготеющие к эгирин-авгитовым и эгирин-авгитов микроклиновым жилам и содержащие чевкинит. Последний ассоциирус флюоритом, иногда — катаплеитом. Все интересные находки чевкини из Вишневых гор относятся именно к этой ассоциации. Здесь также бывстречен и бритолит. Нужно отметить, что недавние исследования

доказали идентичность лессингита бритолиту.

Состав редких земель, содержащихся в отмеченных минералах, весьм сходен: церий преобладает над прочими элементами группы редких земел сумма лантана, церия и неодима, например, в ортите составляет 94,4% о щего количества редких земель в нем, в чевкините 96, а эшините 80,5 (данным Е. М. Еськовой) и в кальците 89%.

Находки ортита, чевкинита и бастнезита сделаны во многих местах щепого комплекса, и везде эти минералы и ортитсодержащие породы заомерно приурочены к экзоконтактной зоне миаскитов. Прекрасным приом является классическое местонахождение церита, ортита, тернебемита, пингита (бритолита) и бастнезита в Мочалином логу (Потанины горы, ное продолжение Вишневых гор). Зильберминц (1) первый подметил приненность проявлений редкоземельных минералов Мочалина лога к конту гнейсовых пород с миаскитами, но он не считал миаскиты источником ких земель.

Таким образом, в процессе формирования интрузии миаскитов происхомногостадийный вынос редких земель во вмещающие метасоматические ененные породы, где происходило образование экзоконтактного ореола,

гащенного ортитом, чевкинитом и другими минералами.

Формирование подобных ореолов редких элементов вокруг щелочных плексов имеет, естественно, большой интерес. Возможно, что описанслучай является закономерным. Так, для щелочного ультраосновного плекса Хабозерской группы (Кольский полуостров) указывается (5) пильное обогащение фенитизированных пород Ті, Nb, TR, U. Для Сред-Гатарского щелочного массива (Енисейский кряж) также характерно (4) эпление редкометальных элементов — примесей вблизи контактов с вмерщими породами.

Институт минералогии, геохимии и кристаллографии редких элементов

Поступило 14 I 1959

цитированная литература

¹ В. А. Зильберминц, Тр. Инст. прикл. минерал., в. 44, 5 (1930). ² Ю. Б. вренев, Л. К. Пожарицкая, Матер. к II Всесоюзн. петрограф. совещ., Таш., 1958. ³ Л. Н. Овчинников, М. Н. Цимбаленко, ДАН, 63, № 2, 1918). ⁴ Е. В. Свешникова, Матер. к II Всесоюзн. петрограф. совещ., Ташкент В). ⁵ А. С. Сергеев, Зап. Всесоюзн. минер. общ., 87, в. 5, 626 (1958). Gay, Mineral. Mag., 31, № 237, 455 (1957).

ГЕОЛОГ 🕽

с. с. круглов

ПЛАСТОВЫЕ ИНТРУЗИИ хр. ДЖЕНТУ НА СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ КАВКАЗЕ

(Представлено академиком Д. В. Щербаковым 3 II 1959)

Магматические образования северо-западного Кавказа являются сриительно хорошо изученными. Наиболее ценными здесь следует счите исследования, выполненные Л. А. Варданянцем (6), Г. М. Ефремовыма и особенно Г. Д. Афанасьевым (1-3), разделившим магматические пороэтого района на четыре основных комплекса. Тем не менее, еще до сих имеются отдельные участки развития магматических пород, строение, к растное положение и генетическая принадлежность которых к определному комплексу либо совершенно не нашли отражения в литературе, луописаны очень бегло и схематично.

К числу таких образований относятся магматические породы хр. Джег в бассейне р. Лабы. Некоторые разности этих пород по коллекциям В. Н. в бинсона, впервые установившего развитие их в этом районе, были кразописаны Л. А. Варданянцем (6) и определены как «дациты» и «гранитпортровые породы». Кайнотипный облик дацитов и сходство их с анортокл содержащими породами других районов дали основание этому исследотелю высказать предположение о принадлежности данных образование неоинтрузиям. Отметим, что наличие анортоклаза в то время считали характерным только для неоинтрузий. Для гранитопорфировых же порочень сходных по своему составу и структуре с дацитами, но отличающих от них внешним обликом, предполагался доюрский возраст.

В этой же работе высказано предположение об отнесении большой групы других пород соседних районов также к неоинтрузиям. Несколько пже Г. М. Ефремов (8) для некоторых из них доказал палеозойский возра Образования же хр. Дженту оставались неизученными, и поэтому до следнего времени в литературе (12) можно найти указания на принадлежного

их к неоинтрузиям.

В 1956 г. автором в составе отряда В. Н. Робинсона было проведено г участии А. Е. Шанцера специальное изучение магматических пород дженту. Эти исследования подтвердили и детализировали схему стратиг фии метаморфических толщ хребта Дженту, предложенную В. Н. Робин ном (11). Было подтверждено отсутствие перерывов между свитой слюдян гнейсов и сланцев и вышележащими зеленокаменными образования а также между тремя основными свитами среди зеленокаменных пород (ни ней вулканогенной, средней известняковой и верхней сланцевой). Наход в свите известняков фауны археоциат (7) позволяют считать эти отложен нижнепалеозойскими. Имеющиеся в литературе (4,5) указания на их дев ский возраст нельзя считать убедительными, так как фауна археоциат известняков хр. Дженту пересмотрена в самое последнее время А. Г. 1 логдиным, подтвердившим свое первоначальное заключение.

Магматические породы внедрены в отложения верхней свиты севе восточного отрога хр. Дженту. Здесь, в самом основании свиты, непоср ственно на известняках, через переходной слой окварцованных известняк

ит горизонт мелкозернистых кварцитовых кварцево-хлоритовых и квар---биотитовых пород мощностью около 70—80 м. Выше появляются квар---биотитовые сланцы мощностью до 200 м, сменяющиеся, в свою очередь, оцево-хлоритовыми, кварцево-серицито-хлоритовыми и другими слани зеленого и серого цвета. Венчается разрез верхней свиты мощными

ными филлитами.

В нижних горизонтах свиты магматические породы образуют до 10 отвных морфологически хорошо выраженных согласных пластовых залепразделенных между собой различными по мощности (от 1,5 до 100 м) ками кварцево-биотитовых сланцев. К самому основанию свиты причены залежи габбро и диабазов, к более высоким горизонтам — залежи город разричений состав, а также рузивное гипабиссальное происхождение этих пород позволяют назыих диоритовыми порфиритами и гранитовыми порфирами, что, по мне-А. Н. Заварицкого ((9), стр. 283), является более правильным, чем нание «дациты», обычно применяемое для обозначения эффузивных обравний.

Мощность пластовых залежей колеблется от 0,4 до 4 м, и лишь залежь бро у г. Маркопидж (за пределами хр. Дженту) достигает 20 м. По своей цности залежи хорошо выдерживаются на значительных расстояниях. Не останавливаясь на описании диабазов, краткая характеристика коых приведена нами в отдельной статье (10), и на описании габбро, недогочно нами изученных, отметим основные особенности состава, струкы и текстуры остальных пород хр. Дженту и их взаимоотношения с вме-

ощими образованиями.

Диоритовые порфириты имеют серый цвет, массивную текстуру и порровидную структуру. Основная масса породы скрытозернистая, серого та с зеленоватым оттенком. Порфировые выделения представлены роой обманкой и редкими зернами плагиоклаза. Отдельные зерна роговой ванки достигают в длину 1 см. По оптическим свойствам — это, скорее то, обыкновенная роговая обманка. Зерна ее иногда очень свежие, иногже по трещинам спайности развивается эпидот и особенно хлорит, неко до полного замещения. По объему роговая обманка не превышает 10— 6 от всей породы. Редкие порфировые выделения плагиоклаза, величиной 2,5 мм, интенсивно замещены серицитом. В отдельных зернах улавливается альное строение. По оптическим свойствам плагиоклаз принадлежит аничу. Кроме того, в породе макроскопически различимы зерна пирита ичиной до 1,5 мм, наличие которого весьма характерно для данной поы. Иногда пирит достигает нескольких процентов ее объема.

Основная масса породы под микроскопом аллотриоморфнозернистая остоит из неправильных, реже короткостолбчатых с зазубренными кразерен плагиоклаза величиной 0,02—0,06 мм и подчиненного количества более мелких зерен, по-видимому, кварца. Из второстепенных минеразе в основной массе присутствуют биотит, хлорит, серицит, эпидот, тита-

апатит и рудный минерал.

Химический анализ диоритового порфирита показал следующее содерние окислов (в процентах): SiO₂ 60,72, TiO₂ 0,43, Al₂O₃ 20,03, Fe₂O₃ 2,29, D₂,67, MnO 0,08, MgO 2,51, CaO 4,72, Na₂O 3,38, K₂O 1,58, п. п. п. =

,19, H₂O 0,31; сумма 100,91%.

Гранитовые порфиры имеют серый и светло-серый цвет, массивную текру; порфировидную структуру и свежий кайнотипный облик. Среди ко- и скрытокристаллической основной массы темно-серого цвета присутуют белые порфировые выделения плагиоклаза и зерна кварца величидо 8 мм. Количество порфировых выделений довольно велико, составляя гда около половины объема всей породы. Плагиоклаз часто обладает торяющейся (ритмичной) зональностью и принадлежит олигоклаз-анину. Характерно наличие вокруг зерен плагиоклаза гранофировых каеиз минералов основной массы. Некоторые зерна вкрапленников кварца

имеют четко выраженные прямолинейные ограничения, в некоторых в зернах имеются глубокие причудливые по форме внедрения мелкозернист основной массы. Очень редок в качестве вкрапленников биотит, плеохрующий в красновато-коричневых тонах. Содержание его не превышля 7—8%. Характерно присутствие в некоторых разностях скоплений 3 зерен граната.

Основная масса — полнокристаллическая аллотриоморфнозернистая состоит из кварца и полевого шпата при более широком развитии последя го. Иногда встречаются микропегматитовые срастания зерен основной масы. Второстепенное значение имеют серицит, хлорит, эпидот, карбонам

апатит, пирит, магнетит и гидроокислы железа.

Химический анализ гранитового порфира показал следующее (в при центах): SiO₂ 68,12, TiO₂ 0,19, Al₂O₃ 18,20, Fe₂O₃ 0,77, FeO 1,43, MnO 0,120 1,36, CaO 4,00, Na₂O 4,55, K₂O 1,02, п. п. п. = 0,91, H₂O 0,6

сумма 100,54%.

Между описанными диоритовыми порфиритами и гранитовыми порсограми имеются промежуточные породы типа гранодиоритовых порфиров Отличия их в основном сводятся к количественным соотношениям роговобманки, плагиоклаза и кварца. Эти промежуточные породы образуют мостоятельные залежи, но иногда встречаются вместе с гранитовыми порфирами в пределах одной залежи. Контакт таких пород довольно резключетливый, но без видимой линии раздела, что свидетельствует об отстствии здесь взаимопересечений и, по-видимому, указывает на проявления частичной дифференциации магмы в момент ее кристаллизации.

Об интрузивной гипабиссальной, а не эффузивной природе описанил пород свидетельствует следующее: 1) ороговикование вмещающих пород 2) широкое развитие во вмещающих породах новообразований биотита; граната, при отсутствии их за пределами распространения интрузий; 3) по ная раскристаллизация и значительная иногда зернистость магматическа пород; 4) наличие хорошо выраженной массивной текстуры в этих пород при тонкой сланцеватости вмещающих образований; 5) присутствие отделных залежей, секущих под некоторым углом общее направление сланцев тости вмещающих пород; 6) широкое развитие в породах зонального плетиоклаза.

Здесь также полностью отсутствуют туфы, миндалекаменные, порист

и шлаковые текстуры.

Определяя отношение описанных образований к основным группам ма матических пород северо-западного Кавказа, необходимо отметить, что он вероятнее всего, представляют экструзивные фации комплекса малых и

трузий, выделенного Γ . Д. Афанасьевым ($^{1-3}$).

Для заключения о возрасте интрузий мы располагаем следующим данными: 1) интрузии прорывают отложения верхней свиты нижнего п леозоя, возраст которой не моложе силура; 2) гальки аналогичных гран диоритовых порфиров и гранитовых порфиров встречены нами в соста верхней красноцветной толщи нижней перми здесь же, в районе хр. Джент В этом же возрастном пределе находятся и диоритовые порфирит образующие с гранитовыми порфирами постепенные переходы. Гальки также встречены в верхней красноцветной толще рядом исследов телей.

В 1957 г. нами были изучены пластовые залежи гранодиоритовых по фиров в верховьях р. Урупа, тождественных образованиям хр. Джент Они также прорывают нижнепалеозойские свиты метаморфических поре (по В. Н. Робинсону), образуя в них зоны биотитизации, но нигде не пр никают в угленосные отложения среднего карбона.

Такие же породы в аналогичных условиях залегания известны на г. Пикиш, уже в бассейне р. Белой, которые нами также изучены микроскоп чески. Большое их сходство с интрузиями Дженту отмечал Л. А. Вард

.(6) днкн

По-видимому, синхроничными с интрузиями Пшекиша, Дженту и Урупа яются разнообразные по составу пластовые залежи в верховьях рр. Кяза и Зеленчука, а также малые интрузии верховьев Кубани, детально изу-

ные в последнее время И.И. Хмаладзе (13).

Принимая во внимание прорыв этими интрузиями нижнепалеозойских ожений, претерпевших зеленокаменное перерождение в эпоху нижнего бона, и отсутствие такого перерождения в самих интрузиях, следует тать нижним пределом их возраста нижний карбон. Верхний предел раста определяется по нахождению галек в отложениях нижней перми. данные указывают на принадлежность пластовых интрузий хр. Дженту инхроничных с ними пород других районов к заключительным фазам днепалеозойского или начальным фазам верхнепалеозойского магматижих циклов Большого Кавказа.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить Л. А. Варпянца и В. П. Костюка, любезно просмотревших часть наших материав, а также В. Н. Робинсона за консультации по вопросам, затронутым

гатье.

Украинский научно-исследовательский геологоразведочный институт г. Львов

Поступило 2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Д. Афанасьев ДАН, **54**, № 5 (1946). ² Г. Д. Афанасьев, Тр. Инст. 1. наук. в. 69, петрограф. сер., № 38 (1950). ³ Г. Д. Афанасьев, Изв. АН СССР, геол., № 4 (1955). ⁴ И. Я. Баранов, Ю. П. Масуренков, Уч. зап. Ростовск. унив., **34**, в. 7 (1956). ⁵ Ю. Д. Бочковой, Геолого-петрографическая характеристиметаморфических сланцев бассейнарек Урупа и Лабы на Северном Кавказе, Сталино, **4**. ⁶ Л. А. Варданянц, Тр. Аз.-Черн. геол. тр., № 11 (1935). ⁷ А. Г. Вологдин, **4**. ⁶ Л. А. Варданянц, Тр. Аз.-Черн. геол. тр., № 11 (1935). ⁷ А. Г. Вологдин, **4**. ⁶ Л. А. Варданянце горы по геол. и пол. , Сборн. III, Ростов, 1938. ⁹ А. Н. Заварицкий, Изверженные горные породы, Д. АН СССР, 1956. ¹⁰ С. С. Круглов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1958). ¹¹ В. Н. бинсон, Тр. Всесоюзн. геол.-разв. объединения ВГРО, 226 (1932). ¹² З. В. Стуникова, К. Г. Кнорре, Геохимия, № 7 (1957). ¹³ И. И. Хмаладзе, Малые грузии верховьев р. Кубани (в пределах районарудника «Эльбрус»), Тбилиси, 1958.

Член-корреспондент АН СССР М. Ф. МИРЧИНК и В. П. БУХАРЦЕВ О ВОЗМОЖНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ СООТНОШЕНИЙ

В настоящее время возможны очень подробные описания структу осадочного чехла Русской платформы, отвечающие запросам практики исково-разведочных работ на нефть и газ и требованиям современной плогической науки. Необходимые для этого массовые наблюдения произдены во многих районах, главным образом в Волго-Уральской нефтегазом ной области. Фактическое отсутствие подробных описаний, по-видими следует связывать с несовершенством традиционных приемов тектонуского исследования, отвечающих лишь редкой сети неточных наблюдей слабо изученных районов.

Пространственную форму контакта двух смежных стратиграфичесили иных комплексов горных пород назовем структурной г верхностью, а характер зависимости, связывающей структур поверхности, развитые на одной территории,— структурным

отношением.

Основное содержание большинства современных тектонических истрований сводится к описанию структурных поверхностей. Структурные отношения изучены очень слабо. Обычно выделяются лишь районы струрного соответствия и структурного несоответствия. При составлесхем тектонического районирования, как правило, используется какая-лодна структурная поверхность, иногда дополненная отрывочными и неузанными сведениями о залегании некоторых других поверхностей. Генеплатформенных структур рассматривается с привлечением настолько верхностных сведений о структурных соотношениях, что почти всегда можна многозначная трактовка полученных результатов. Поэтому одним узловых вопросов тектоники платформенных областей является ана структурных соотношений. При этом следует отметить, что приемы изуче структурных поверхностей также нуждаются в совершенствовании.

В данном сообщении кратко изложены принципы статистического стенения двух структурных поверхностей. Зависимости, описывающие ис нение структурного плана по стратиграфическому разрезу, выделим в гр пу плановых соотношений. Это наименее изученная груп До сих пор не предложены надежные и удобные для использования кририи, позволяющие определять пределы соответствия в плане структури поверхностей или выделять различные типы планового несоответствия. Висимости, которые описывают изменение амплитуд структурных поверх стей по стратиграфическому разрезу, можно обособить в группу ам путудных соотношений. Они изучены сравнительно хорошо,

только для условий планового соответствия.

Авторы убеждены в том, что рациональная методика анализа структ ных соотношений должна быть основана на принципах теории вероятнос и математической статистики. Наиболее плодотворным может быть пря применение теории корреляции (1,3,4). В отличие от классического матетического анализа, в этой теории рассматриваются нечеткие, приблизитеные зависимости, в которых на функцию влияет не один, а большое чи разнородных аргументов. В корреляционном анализе даются спосопределения влияния одного, важного в конкретном исследовании, армента при полном отсутствии сведений о числе и качествах осталы независимых переменных. Поэтому применение теории корреляции изучении сложных и многофакторных геологических процессов и явле вполне возможно.

Пюбая структурная поверхность может быть задана распределением аботных глубин ее залегания. При этом изучение структурных соотношесью сводится к статистической корреляции этих распределений. Теснота статической зависимости y = f(x), где x и y — абсолютные глубины залемя двух сравниваемых структурных поверхностей в точках, расположения одной вертикали, может служить мерой планового соотношения, а порме зависимости можно судить об амплитудном соотношении. При поци статистических параметров, отражающих тесноту и форму коррелятной связи, плановым и амплитудным структурным соотношениям можной связи, планового соотношениям можной связи, плановым и амплитудным структурным соотношениям можной связи, планового соотношениям можной связи структурным структ

быть даны устойчивые и объекные характеристики.

В большинстве случаев достана линейная корреляция, прима с этим некоторые очности компенсируются возжностью изображения амплицного соотношения одним паметром и уменьшением ошибок презентативности (3). При лийной корреляции теснота связи енивается коэффициентом линей корреляции (1,3,4)

$$r = \frac{\sum (x - \overline{x}) (y - \overline{y})}{n\sigma_x \sigma_y},$$

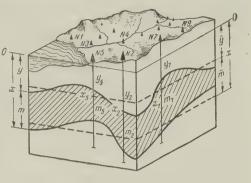


Рис. 1

е x и y — индивидуальные значения сравниваемых величин, \bar{x} и \bar{y} — средние арифметические, σ_x и σ_y — средние квадратические отклонения гандарты), n — число наблюдений.

Сведения о залегании структурных поверхностей могут быть получены зличными способами: по данным геологической съемки, геофизики, руктурного и глубокого бурения. Ниже рассматривается вариант наибое точных наблюдений по кароттажным диаграммам глубоких скважин

учетом сведений об искривлении их стволов.

Величины x_1 и y_1 , x_2 и y_2 , ..., x_i и y_i представляют собой абсолютные метки сравниваемых структурных поверхностей в каждой из скважин ссматриваемой площади; $n \leftarrow$ общее количество использованных скважин; личины $ar{x}$ и $ar{y}$ дают представление о средних глубинах залегания струкрных поверхностей в пределах изучаемой территории (см. рис. 1). x и y могут быть использованы самостоятельно для составлеия мелкомасштабных сводных структурных карт, а их разность, предавляющая собой среднюю вертикальную мощность промежуточного инрвала $\overline{m} = \overline{x} - \overline{y}$, — для построения аналогичных карт мощностей. При ом региональный план освобождается от локальных осложнений, что не жет быть достигнуто при использовании отметок отдельных, случайно обранных скважин. Стандарты σ_x и σ_y характеризуют собой средние роятные отклонения от уровней с отметками \bar{x} и \bar{y} . Пользуясь этими раметрами, можно получить воспроизводимые, объективные и легко составимые характеристики амплитуд структурных поверхностей. Они ладают рядом преимуществ по сравнению с обычно используемыми зностями отметок сводовой и крыльевой скважин или сводовой скважии и наиболее низкой замкнутой стратоизогипсы у антиклинальных струкр. Все рассмотренные показатели описывают отдельные структурные верхности и являются дополнительными результатами статистического пализа структурных соотношений.

Абсолютная величина параметра r может принимать значения в пределах 0 до 1. В общем случае значение |r|=1 отвечает точной линейной одноачной связи. В интересующей нас зависимости y=f(x) при |r|=1 люй стратоизогипсе одной поверхности с отметкой x_i в плане точно соответ-

ствует множество точек другой поверхности с одинаковыми абсолютни глубинами залегания y_i , образующее одну из стратоизогипс второй повер ности. Следовательно, при плановом наложении структурные карты э поверхностей полностью совпадут, а значение |r|=1 действительно яви: показателем точного планового соответствия.

Из теории корреляции известно, что при r=0 линейная связь мех r=0переменными полностью отсутствует (1,3,4). В данном случае величина rозначает, что погружение одной поверхности происходит вне линейн зависимости от изменения глубин залегания другой поверхности. Возможь несколько вариантов такого соотношения: стратоизогипсы сравниваем поверхностей всюду пересекаются под прямым углом; отношение углов о дения сравниваемых поверхностей во всех точках площади одинаков а суммарная площадь участков, в которых поверхности падают в одну от рону, точно равна суммарной площади участков с обратным падением ст ниваемых поверхностей и т. п. Поэтому значение r=0 является призна полного несоответствия структурных планов.

Промежуточные значения параметра r отвечают всем возможным « пеням точности или тесноты корреляционной зависимости, а при сравс нии структурных поверхностей — бесконечному ряду реально существо щих структурных соотношений, выделяемых по величине планового не

ответствия.

Таким образом, коэффициент линейной корреляции r может быть испозован как показатель планового соотношения, позволяющий количествей определять понятия «точное плановое соответствие» и «полное плановое" нє ответствие», а также с любой детальностью выделять типы планового не ответствия. Выше отмечалось, что линейное осреднение несколько сниж точность обособления категорий несоответствия, которая, однако, неср ненно выше точности традиционных геологических методов. При при нении более сложной нелинейной корреляции или других статистических тодов можно получить значения параметров, точность которых полносто отвечает количеству и качеству исходного материала.

Обычно форма корреляционной линейной связи характеризуется дву

коэффициентами регрессий * (1,3,4):
$$\rho_{y/x} = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x}$$
 и $\rho_{x/y} = r \frac{\sigma_x}{\sigma_y}$.

Если условиться, что x — отметка нижней, а y — верхней структурн поверхностей, то параметр $\rho_{u/x}$ покажет, на сколько метров в средн изменится залегание верхней поверхности при изменении абсолютной гл бины залегания нижней поверхности на $1\,$ м. Так как величина $r\sigma_y$ хара теризует амплитуду той части верхней поверхности, которая в плане точ

соответствует нижней поверхности, то параметр $\rho_{y/x} = \frac{r\sigma_y}{\sigma_x}$ равен отношени

приведенной амплитуды верхней поверхности к истинной амплитуде ни

ней поверхности. Трактовка параметра $\rho_{x/y}$ аналогична. При морфологическом и генетическом изучении платформенных стру тур наиболее важен другой параметр, указывающий, на сколько метр в среднем изменится отметка верхней поверхности, если глубина залег ния нижней поверхности также в среднем изменится на 1 м. Таким г раметром может служить мало употребимый в математической статистике коэффициент единой линейной регрессии, который с достаточной для ге логических целей точностью можно определить по формуле:

$$\rho = \text{tg} \; \frac{\text{arc} \; \text{tg} \, \rho_{y/x} + \text{arc} \, \text{ctg} \, \rho_{x/y}}{2} \; .$$

Термин регрессия широко применяется в математической статистике и не соотв ствует геологическому понятию регрессии. 1064

т параметр равен отношению амплитуд тех частей сравниваемых струкных поверхностей, планы которых точно соответствуют усредненному уктурному плану сопоставляемых объектов. Поэтому параметр р и неорые другие параметры могут быть использованы как показатели амплиного соотношения при любых плановых соотношениях. При этом слетучитывать, что геологическая трактовка показателя амплитудного соошения зависит от выбора параметра и от величины коэффициента плавого соотношения *г*.

Абсолютная величина параметра ρ может изменяться от 0 до ∞ . При =1 планово соответствующие друг другу части сравниваемых струконых поверхностей имеют одинаковые амплитуды; при $0<|\rho|<1$ иведенная амплитуда верхней поверхности меньше приведенной ампли-

цы нижней поверхности; а при $1<|
ho|<\infty$ — наоборот.

При описании и изучении истории формирования платформенных структур часто сравнивают углы падения разных горизонтов в одной скважине; поставляют максимальные амплитуды структур по различным слоям или плитуды, определенные как максимальные разности отметок замкнутой огипсы и внутренней точки; используют отметки сравниваемых структурх поверхностей в одной из сводовых и в одной из крыльевых скважин; ределяют характер изменения промежуточной мощности от крыльев воду по замерам в двух скважинах и т. п. Необходимо отметить, что все операции дают точный результат только при отсутствующем в природе ном плановом соответствии (|r|=1) или приблизительно верный реньтат в условиях незначительного планового несоответствия ($|r|\approx 1$). всех остальных случаях ($|r|\neq 1$) и, что самое важное, для изучения цих закономерностей распределения и формирования платформенных руктур обычные способы определения амплитудных соотношений неигодны.

Параметры r и р могут быть положительными и отрицательными. При ложительных значениях поднятию (погружению) одной поверхности ньо (r=1) или статистически ($r\neq 1$) отвечает поднятие (погружение) угой поверхности. При отрицательных значениях поднятию соответствует гружение или погружению—поднятие. Возможно и необходимо определение ньости всех основных и дополнительных параметров; вероятные ошибки засят от числа использованных скважин, равномерности их размещения особенностей морфологии сравниваемых структурных поверхностей.

В кратком сообщении удалось затронуть лишь некоторые вопросы стастического сравнения двух структурных поверхностей, которые, однако, ляются основой количественного анализа платформенных структур. Отченными выше основными (r и р) и вспомогательными параметрами струкрных соотношений далеко не исчерпывается ряд разнообразных количевенных характеристик, которые могут быть использованы при изучении ктоники платформенных областей. Наиболее существенно то, что при веятностном подходе могут быть обнаружены те закономерности пространвенного размещения платформенных структур и связанных со многими них залежей нефти и газа, которые до сих пор оставались вне внимания следователей.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых Академии наук СССР Поступило 7 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Длин, Математическая статистика в технике, Изд. 3, М., 1958. А. А. Конюс, Сборн. Вопросы статистического измерения связей между явления. Под ред. акад. С. Г. Струмилина, М., 1950. В. И. Лукомский, Теория корреляние е применение к анализу производства, М., 1958. В. И. Романовский, Элентарный курс математической статистики, М.—Л., 1939.

ГЕОЛОГ

г. в. нехорошев

ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ХРЕБТА МАНРАК (ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 І 1959)

В геологическом строении хр. Манрак принимают участие отложе нижнего карбона и верхнего палеозоя. В составе верхнепалеозойских разований преобладают вулканогенные и пирокластические разности пс с подчиненными прослойками осадочных образований. Органические оски встречаются редко.

Стратиграфия верхнепалеозойских отложений хр. Манрак до последовремени оставалась слабо разработанной. Отсутствие обоснованной схорасчленения верхнепалеозойских отложений затрудняло решение вогсов о возрасте магматических комплексов и связанных с ними рудопро

лений полезных ископаемых.

Следует отметить, что из предшествующих работ наиболее полные дения по геологическому строению хр. Манрак имеются у В. П. Нехищева $(^1)$.

В ходе полевых тематических исследований нашего института в 195 нами был собран изложенный ниже новый фактический материал, по

ляющий уточнить и дополнить прежние представления.

Верхнепалеозойские отложения, как это было отмечено В. П. Нехо шевым. залегают с размывом и несогласием на фаунистически охаракто зованной толще нижнего визе, перекрывая образования Саурского магтического комплекса.

Среди верхнепалеозойских отложений нами выделяются следую; толщи.

1. Толща андезитовых порфиритов, реже дацитовых порфиров, их туф с подчиненными туффитами, песчаниками, глинистыми сланцами.

Отложения толщи характеризуются обычно сравнительно пологим

леганием, с углами падения пластов 25—30°.

Мощность отложений толщи колеблется от 300 до 600 м, при мощно

редких прослоек осадочных пород от 30—50 до 15—20 м.

В сланцах на северо-западных отрогах хр. Манрак, горах Тологай, у северных склонах хр. Манрак, в верховьях р. Кошонтай, нами собр флора, представленная Angaridium Potaninii (Schmalh.) Zal., Angaropt dium cf. cardiopteroides (Schmalh.) Zal., Angaropteridium sp., Samaropsis

По заключению М. Ф. Микунова, «по наличию характерного Ang dium Potaninii и другим растительным остаткам данную толщу вероят всего сопоставлять с мазуровским горизонтом нижнебалахонской свиты Р басса и по возрасту считать среднекаменноугольной». На основании при денных данных нами принимается среднекаменноугольный возраст от жений толщи. Данные образования прорываются интрузиями, среди торых отмечаются массивы, сложенные породами с несколько повышен основностью ряда гранодиориты — кварцевые диориты и кислыми раз стями типа гранитов, гранит-порфиров *. Указанные взаимоотноше

Данный ряд магматических пород объединяется нами в Манракский магматическомплекс.

людались на северном склоне Манрака, на участке верхнего течения Кусто.

2. Толща кварцсодержащих и дацитовых порфиров, реже их туфов

подчиненными песчаниками и глинистыми сланцами.

Отложения толщи залегают обычно несогласно, в виде пологих покроз с углами падения 10—15°, на подстилающих породах.

Мощность отложений толщи непостоянна (от 20 до 200 м).

В сланцах гор Тологай нами собрана флора и фауна. Флора представна Noeggerathiopsis Theodori Tschirk. et Zal. По заключениям М. Ф. Минова, данная форма распространена в основном в пределах мазуровского алыкаевского горизонтов нижнебалахонской свиты Кузбасса, т. е. в отжения среднего и верхнего карбона.

Кроме флоры, в тех же горизонтах собрана фауна пелеципод, представная Anthraconauta cf. minuta Rag., Najadites cf. sibirica Khalf. По завочению М. В. Куликова, типичные виды этой фауны встречаются в верхичето бассейна, т. е. в верхах верхнего

рбона и нижней перми.

В описываемом обнажении отмечены также остатки чешуи рыб.

По положению в разрезе и совокупности форм органических остатков принимаем верхнекаменноугольный возраст отложений, слагающих нную толщу.

3. Толща конгломератов, песчаников, сланцев с прослойками горючих

анцев, углей и редко встречающимися известняками.

Отложения данной толщи обнажаются на южных склонах хребта Манки в районе гор Тологай. Они располагаются в опущенных блоках и соикасаются с окружающими отложениями по тектоническим контактам.

ощность отложений до 200 м.

Среди данных отложений в верховьях р. Большой Сагандык нами согана флора, по определению М.Ф.Микунова, представленная Noeggeralopsis sp., Angaropteridium cf. cardiopteroides (Schmalh.) Zal. На основнии собранной флоры возраст отложений не может быть точно датирован. Трхняя возрастная граница ограничивается нижней пермью.

Следует отметить, что отложения данной толщи сопоставляются с «перй угленосной свитой» В. П. Нехорошева, развитой к востоку от рассматваемого нами района — в Кедерлыкской мульде. Возраст отложений ервой угленосной свиты» датируется как верхнекаменноугольный — ниж-

пермский

Нами принимается возраст отложений данной толщи как верхнека-

нноугольный — нижнепермский (?).

Интересно отметить, что в горах Тологай разрез палеозоя венчают дкие для данного района щелочные породы — эгириновые кварцсодерющие порфиры. Описание механизма их образования, условий залегания, обенностей состава и т. п. требует специального рассмотрения.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 9 I 1959

! ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Нехорошев, Очерки по геологии Сибири, Хребет Саур, в. 9, Изд. I СССР, 1941.

ГЕОЛОГА

г. в. пинус

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИЖНЕКЕМБРИЙСКОГО ВУЛКАНИЗМА ТУВЫ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 9 II 1959)

На территории Тувы, как и всей Алтае-Саянской области, широкое р пространение имеют нижнекембрийские вулканогенные образования. (играют большую роль в геологическом строении Тувы, слагая ниж структурный ярус этого сложного в геотектоническом отноше района. Изучение нижнекембрийского вулканизма Тувы представля как нам кажется, не только общий интерес в смысле познания процест вулканической деятельности, протекавшей на заре палеозойской э но и практическое значение, так как с вулканической деятельностью эт периода генетически связаны месторождения железа, самородной медивозможно, колчеданно-полиметаллические месторождения.

Ниже кратко сформулированы основные выводы, к которым мы пригв процессе изучения нижнекембрийской осадочно-вулканогенной се

Тувы.

Вулканогенные образования нижнекембрийской осадочно-вулканог ной серии являются продуктом наиболее ранних проявлений магматиских процессов в каледонской геосинклинали Тувы. По составу и петхимическим особенностям охарактеризованные эффузивные образовамогут рассматриваться как эквиваленты спилито-кератофировой магмаческой формации, являющейся характерным членом отложений геосинк

нальных зон на ранних этапах их развития.

Варьирующие в составе от диабазов до кварцево-полевошпатовых гороров нижнекембрийские эффузивы Тувы соответствуют в целом гругизвестково-щелочных пород. Они возникли из единого магматическо очага в результате дифференциации магмы базальтового состава. Спефические геохимические черты последней определялись заметной помесью в ней элементов группы железа, меди, цинка, циркония, галл стронция и бария. В процессе дифференциации магмы происходило за номерное изменение геохимического профиля ее, выразившееся в уменьнии содержания элементов группы железа, а также галлия, и в увелинии концентрации циркония, стронция и бария. Если пренебречь наблюд щимися частными отклонениями от нормального хода эволюции базали вой магмы, то можно констатировать закономерное покисление состлав во времени.

Вулканогенные образования представлены в основном покровами, репотоками эффузивов и сопровождающими их пирокластическими порода Вместе с тем, в состав осадочно-вулканогенной серии входят и субэффузивые образования в виде силл, главным образом основных пород (диа зов и лабрадоровых порфиритов), которые следует рассматривать отдельные порции той же самой магмы, не достигшие поверхности и рестившиеся в виде согласных залежей на небольшой глубине среди ра излившихся лав, а также секущих даек, являющихся корневыми частя вышележащих покровов. Характерным типом извержений, особенно р

го этапа вулканической активности, являлись подводные трещинные изяния лав, в результате которых образовались мощные серии покровов повных и средней основности эффузивов. Последующий период характен тем, что наряду с относительно спокойными трещинными излияниями в возникали вулканы центрального типа, деятельность которых сопрождалась мощными эксплозионными процессами. Вулканические изверния носили прерывистый характер; периоды вулканической активности енялись периодами относительного покоя.

Анализ геотектонического режима ранних этапов развития каледоной геосинклинали Тувы свидетельствует о самой тесной связи между вулническими процессами и тектонической «жизнью» геосинклинали. Макмум вулканической активности совпадает по времени с тем периодом горического развития геосинклинали, когда на фоне общего опускания ога в результате вертиќальных движений обратного знака рельеф посднего приобретал сложный характер. Установлено, что еще до массото излияния лав (середина (?) алданского века) в пределах Тувинской осинклинальной зоны обособились крупные структурные элементы нтрально-Тувинское подводное поднятие и окружающие его синклиналье прогибы, которые определили специфические условия седиментации адочно-вулканогенной серии в различных районах области. В переходных астках этих структурно-фациальных зон, отличавшихся повышенной текнической напряженностью, возникали разрывы, служившие путями оникновения магмы к земной поверхности. Это обстоятельство обусло-

ло линейное расположение вулканических очагов.

Последующая эволюция Центрально-Тувинского подводного поднятия ивела к дифференциации поверхности последнего; на ней возникли анклинальные поднятия второго порядка, разделенные синклинальными огибами. Вместе с этим усложнялась сеть разрывных нарушений и расирялись площади, охваченные активной вулканической деятельностью. рекращение последней связано с общим опусканием геосинклинального жа, имевшим место примерно в середине ленского века нижнего кембрия. Таким образом, анализ материала, характеризующего нижнекембрийий вулканизм Тувы, свидетельствует о том, что вулканическая активсть по времени ее проявления совпадает с периодами положительных по аку движений, имевших место на фоне общего опускания геосинклинали. Проведенное сравнение строения и состава нижнекембрийских отлоний Тувы с кембрийскими отложениями других районов Алтае-Саянской ласти показало наличие в последних аналогичных отложений, формировшихся в одинаковой или очень близкой фациальной обстановке. иесте с тем, время седиментации сравниваемых отложений не везде совдает с временем формирования осадочно-вулканогенной серии Тувы. ыявляется определенная закономерность смещения во времени процесса звития отдельных этапов каледонской геосинклинали Алтае-Саянской ласти в направлении с востока на запад или от периферических ее частей, аничащих с Сибирской платформой, к внутренним районам геосинклили. Масштабы этого смещения в крайних точках Алтае-Саянской области стигают продолжительности нескольких веков. Этой же закономерности дчиняются и процессы вулканизма, проявившиеся в ранние этапы разтия каледонской геосинклинали Алтае-Саянской области.

В целях выяснения различия между внешне очень сходными эффузивими образованиями — продуктами нижнекембрийского и нижнедевоного вулканизма Тувы — мы предприняли попытку произвести сравнение мизма этих естественных ассоциаций горных пород. В результате сравния петрохимических и геохимических особенностей состава нижнекемийских и нижнедевонских эффузивов Тувы было установлено, что источком их была базальтовая магма. Однако состав девонских лав отражает льшую степень дифференциации магмы, что вполне естественно, так как овень магматической активности в начальных этапах развития каледонской геосинклинали Тувы был значительно ниже того, которого с достичь наложенный на складчатый салаирский фундамент среднепалеоз

ский Тувинский прогиб.

Значение нижнекембрийского вулканизма в металлогении Тувы от ничивается пока генетической связью отдельных типов месторождемеди и железа. В числе последних известны железорудные месторождемеди и железорудные месторождемедочного генезиса и ископаемые прибрежные магнетито россыпи. Медные месторождения представлены месторождениями саморной меди прожилково-вкрапленного типа. Весьма вероятно, что извест: в Туве колчеданно-полиметаллические месторождения тоже генетиче связаны с вулканической деятельностью в нижнем кембрии.

Институт геологии и геофизики Сибирского отделения Академии наук СССР Поступило (9 II 1959

ГЕОЛОГИЯ

П. П. ТИМОФЕЕВ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ТУВЫ В СРЕДНЕМ И ВЕРХНЕМ ПАЛЕОЗОЕ И МЕЗОЗОЕ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 16 І 1959)

В структурном отношении территория Тувы представляет сложнотроенную складчато-глыбовую область. В ее пределах происходит стык адно-Саянских структур каледонского возраста и структур юго-восточ-Тувы салаирского возраста. Первые из них захватывают только самые ро-западные, западные и юго-западные окраины Тувы, а вторые остальр, большую часть Тувы. Границей между ними служит сложно построензона Саяно-Тувинского глубинного разлома. По своему составу Туская складчато-глыбовая зона неоднородна и подразделяется на две зоны, разобщенные Убсунур-Бийхемским каледонским глубинным ломом (2-4). Восточная подзона отчетливо выделяется в виде приподого с глубоко денудированным фундаментом Восточно-Тувинского маса, объединяющего Восточно-Тувинское нагорье и массив Восточного нну-Ола. Западная часть Тувинской складчато-глыбовой зоны, очевидно, рдовике или непосредственно перед силуром по Убсунур-Бийхемскому бинному разлому претерпела некоторое опускание, в результате чего с обособилась в виде Западно-Тувинского погруженного массива, имеюго древний кембрийский фундамент и резко отличающиеся от него вышекащие отложения.

В самом начале силура вдоль Саяно-Тувинского глубинного разлома ризошло поднятие Западно-Саянской зоны и опускание Западно-Тувиного массива, где на месте последнего образовался обширный прогиб, отсимый В. А. Кузнецовым (4) к типу краевых, а Н. С. Зайцевым (3) к типу кклинальных межгорных прогибов. Н. С. Зайцев считает, что «ось» проба с течением геологического времени смещалась с северо-запада на югосток: в девоне она примерно простиралась вдоль водораздельной части. Западного Танну-Ола и далее, до низовья р. Бий-Хема, а в карбоне

естилась несколько юго-восточнее.

В настоящее время для палеозоя и мезозоя Тувы может быть выделено ть структурных этажей: 1-й — кембрийский фундамент, 2-й — ордовик, и — силур и девон, 4-й — карбон, 5-й —средняя юра и верхнеюрские жнемеловые отложения бомской свиты. Породы, участвующие в строем прогиба, слагают главным образом 3-й и 4-й структурные этажи, со ветствующие по времени накопления среднему и верхнему палеозою, а типу структур и характеру слагающих формаций отражают последнюю дию развития палеозойской геосинклинали со всеми свойственными

му этапу характерными чертами.

Границы прогиба различными исследователями устанавливаются неодиково. Так, В. А. Кузнецов (4) за границу прогиба принимает распрованение в основном только кластических пород среднего девона и моложе. С. Зайцев (3) более правильно, с нашей точки зрения, очерчивает проб, включая в него толщи силура, т. е. те отложения, которые здесь своим никновением обязаны началу заложения прогиба. Однако если северная, кадная и юго-западная границы прогиба не вызывают сомнения, то этого изя сказать о юго-восточной и восточной границах в целом. С нашей ки зрения, юго-восточная граница прогиба совпадает с Убсунур-Бийским разломом только в южной части до района устья р. Меджигей. остальной части разлом к моменту заложения прогиба был морфологи-

чески выражен слабо и практически не влиял на осадконакопление, а падная, более погруженная, часть Тувинской складчато-глыбовой з постепенно переходила в приподнятую ее восточную часть. Это подтверх ется распределением морских, прибрежно-мелководных и континенталь отложений силура и девона, которые в восточном направлении фациал

замещают друг друга.

типа Хайракан и возвышались.

В свою очередь, анализ распределения фаций и мощностей этих осал показывает, что первоначальная площадь их развития на востоке Т была значительно шире. Так, если силур и нижний девон в восточной ча своего распространения представлен в основном морскими отложения то уже в среднем девоне появляются, а в верхнем девоне преобладают к ноцветные песчано-галечниковые отложения аллювиального генезі которые в юго-западном направлении сменяются шельфовыми морск осадками (1). Дальнейшее отступание морского бассейна и изменение г мата привело к накоплению в онкажинское время (С2—С3) угленосной 🕆 іци. Из подобного расположения осадков различного генезиса следует, в силуре, нижнем и отчасти среднем девоне прибрежно-мелководные, верхнем девоне континентальные осадки накапливались значительно и точнее и юго-восточнее Убсунур-Бийхемского глубинного разлома, захр тив большую часть Восточно-Тувинского нагорья. Кроме того, единич находки пород силура в грабенах Восточного Танну-Ола позволили А. Левенко $\binom{5}{6}$ высказать предположение, что эпиконтинентальное м распространялось также на территорию кембрийской геосинклина: повторив ее юго-восточную границу. Все это позволяет утверждать, находящаяся за пределами Убсунур-Бийхемского глубинного разлома падная часть Восточно-Тувинского нагорья, включающая котловины М жигейскую и Улуг-О, район нижнего и среднего течения р. Каа-Хел юго-западную окраину Тоджинской котловины, входила в состав прог и была вовлечена в средне- и отчасти в верхнепалеозойское осадконак

В дальнейшем наступил длительный континентальный перерыв, ох тивший пермь, триас и нижнюю юру. В это время происходило интенсив: разрушение ранее накопившихся осадков и их вынос за пределы Тувыюго-западном и южном направлениях. Не исключена возможность, одновременно по старым разломам происходили той или иной интенсивногоднятия и опускания отдельных массивов, усложнявших рельеф, котор в предааленское время был значительно сглажен, хотя отдельные глы

Среднеюрские угленосные отложения по резкой границе с размывом часто с видимым угловым несогласием залегают на различных горизонт более древних пород. В современном рельефе они приурочиваются к ря мульдообразных понижений, имеющих синклинальный характер. Одна фациальные особенности осадков, большая, около 1500 м, мощность к и общая история развития Тувы в доюрское время говорят о том, что ос ко- и угленакопление в юре происходило на большей площади по ср нению с современным распространением пород, а седиментационный б сейн имел значительные размеры и непосредственно соединялся с севе западной частью Убсунурской котловины. Исходя из этого, накоплен осадков было приурочено не к мелким изолированным мульдам, а к е, ному крупному понижению, представлявшему наложенную структуру, какой-то мере унаследовавшую тектонический план и своеобразие строен средне-верхнепалеозойского межгорного синклинального прогиба. З структуру будем именовать Тувинским мезозойским межгорным прогибо «ось» которого примерно совпадала с «осью» средне-верхнепалеозойско прогиба в карбоновое время. Его границы на северо-западе и юге в како то мере контролировались глубинными разломами, за пределами котор юрских осадков и углей не отлагалось. На юго-западе граница находила за пределами Тувы, а на северо-востоке, востоке и юго-востоке мезозойск тиб включал западную часть Восточно-Тувинского нагорья, в том числе

он Серлигхемского месторождения.

Цетальное литолого-фациальное изучение среднеюрских угленосных жений показало, что они являются полифациальными образованияи слагаются русловым и пойменным аллювием, озерно-болотными (загающие и заиливающиеся застойные водоемы заболачивающегося поежья, застойные и слабопроточные торфяные болота) и бассейновыми прибрежно-мелководными, так и удаленными от побережья и относиьно глубоководными осадками ($^{8-10}$). Основной областью сноса облоного материала было Восточно-Тувинское нагорье, с которого в югоадном направлении стекала крупная река, называемая нами Праулугхе-1. В своем верховье и центральной части она принимала множество токов, развитию которых благоприятствовал сильно расчлененный рельвосточной части протиба, поскольку последняя принадлежала к зоне более интенсивного проявления глыбовых движений, происходивших большому числу мелких и крупных разломов преимущественно широтто или близкого к нему простирания. Один из таких крупных притоков, бая с юга современное Восточно-Тувинское нагорье, впадал в Праулугт в районе Кызыльской мульды. Эти притоки, привнося в различные ти седиментационного бассейна обломочный материал, усложняли в и общую картину распределения осадков.

С началом среднеюрской седиментации прогиб испытывал погружение, ілитуда которого увеличивалась в юго-западном направлении. В начальо стадию в прогибе преимущественно накапливались речные осадки, и ько на западе (Чаданское месторождение) и в меньшей мере на юголаде (Меджигейское и Онкажинское месторождения) в определенной посовательности отлагались главным образом бассейновые и озерно-болоте отложения, в том числе гумусовые торфяники, давшие угольные пласты зличной мощности. В это время общие контуры бассейна седиментации ели причудливые очертания, поскольку он приурочивался, прежде всего, понижениям доюрского рельефа. В дальнейшем, по мере выравнивания льефа и заполнения пониженных участков, бассейн ингрессировал в обм в северо-восточном направлении, расширяя при этом площадь юрского адко- и особенно угленакопления. Одновременно в этом же направлении грировала зона максимального угленакопления, постепенно смещаясь ерх по разрезу. Если в начале улугхемского времени (11, 12) она располалась в основном на западе и юго-западе прогиба, то к его концу она смеслась в центральную часть прогиба и закончилась мощным угленакоплеем, выразившимся в образовании на Инитальском месторождении аста Мощного, а в Улугхемском бассейне пласта Улуг.

В кызыльское время мезозойский прогиб испытывал дальнейшее погруние, при котором бассейновые и озерно-болотные условия постепенно е дальше и дальше распространялись на северо-восток и восток, смещая этом же направлении вверх по разрезу зону максимального угленакоплея. В результате этого на востоке бассейна (Каахемское месторождение) нижнекызыльской подсвите количество рабочих угольных пластов достиг-10 против 3—6 в юго-западной части бассейна. По сравнению с улугхемой свитой уже в нижней части кызыльской свиты резко уменьшается роль лювия, который вначале исчезает на юго-западе, а затем (но уже в низах охнекызыльской подсвиты) на северо-востоке бассейна. Время последней рактеризовалось накоплением в основном довольно однообразных аргилтов и алевролитов, редко песчаников, с прослоями и слоями глинисторгелисто-известковистых осадков, содержащих фауну пелеципод, весьма рактерную для байоса. Лишь только изредка здесь наступали благоприяте условия, во время которых торфяные болота, развивавшиеся уже за еделами восточной и северо-восточной границ бассейна, своими перифеческими частями достигали этих районов и приводили к образованию, к правило, маломощных и невыдержанных угольных пластов.

1073

К концу накопления осадков угленосной толщи мезозойский про был превращен в относительно мелководный, но обширный седиментац ный бассейн, захвативший районы, располагающиеся северо-восточно восточнее современных контуров развития средней юры. Еще дальше его пределами, очевидно, накапливались не только бассейновые, но в чительной мере аллювиальные и озерно-болотные отложения.

В бомское время прогиб вновь был превращен в сушу (во всяком сл его восточная и центральная части), где опять накапливались аллюви ные отложения, сменившиеся затем бассейновыми. Однако здесь уже в (1 изменения климатических условий необходимые предпосылки для у накопления не возникали. В послеюрское время мезозойский про вновь развивался неравномерно, в результате чего его отдельные ч претерпели неодинаковые изменения. Анализ строения изученных о жений показывает, что сколько-нибудь существенных самостоятель: складчатых движений, связанных с «тихоокеанским» этапом, не уста лено, и породы 3-го, 4-го и 5-го структурных этажей в большей части

слоцированы практически совместно и притом очень слабо.

В дальнейшем различного рода движения затухают, и территория: гиба подвергается пенепленизации. В результате этого возвышенные ча рельефа, покрытые в том числе и среднеюрскими отложениями, подвет лись разрушению, а из-под них обнажались более древние породы. тогда началось расчленение угленосной площади на отдельные обособ. ные части. По данным С. В. Обручева (7), Тува к миоцену представл собою умеренно приподнятую сушу со слабо расчлененным рельест В миоцене возрождаются глыбовые движения альпийского тектоген раздробившие «единую поверхность пенеплена как по ряду регенеры ванных древних разломов, в том числе и глубинных, так и по дискорд: ным к ним собственно альпийским разломам, вновь возникшим в кайноз Максимум этих движений приходится на нижнечетвертичное время. следствием явилось поднятие Западного Саяна по глубинному разлому, 1 нятие зоны Западного Танну-Ола и возможно в какой-то мере Восточн Танну-Ола и их сочленение, поднятие зоны, располагающейся севет Каахемского разлома (сюда входит Серлигхемский угленосный рай выдвижение системы хр. Академика Обручева. Помимо того, образова ряд новых разломов альпийского возраста.

Таким образом, в среднеюрское время образовалась своеобраз угленосная формация, приуроченная к определенной структурной зоне Тувинскому межгорному прогибу. Последующая история развития прог и смежных областей привела к тому, что различного рода тектоничес. движения в сочетании с процессами эрозии к настоящему времени расч нили в значительной степени единое к концу мезозоя поле среднеюрси угленосных отложений на отдельные, изолированные друг от друга час причем одни из них были опущены (центральная часть Улугхемского (сейна), а другие приподняты на ту или иную высоту (Серлигхемская уг

носная площадь).

Геологический институт Академии наук СССР

Поступило 21 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 И. М. В а р е н ц о в, Автореферат кандидатской диссертации, Геол. инст. АН СС 1957. ² Н. С. З а й ц е в, ДАН, 102, № 2 (1955). ³ Н. С. З а й ц е в, ДАН, 117, (1957). ⁴ В. А. К у з н е ц о в, Сборн. Вопр. геол. Азии, 1, Изд. АН СССР, 1 в е н к о, Основные этапы геологической истории Тувинской впадины в девонское ври закономерности распределения некоторых ископаемых. Орг. ком. Тувинск. регион. сов Конф. по разв. произв. сил Вост. Сибири, Кызыл, 1958. ⁷ С. В. О б р у ч е в, В Всесоюзн. геогр. общ., 85, в. 5 (1953). ⁸ П. П. Т и м о ф е е в, ДАН, 93, № 2 (19 п. П. Т и м о ф е е в, ДАН, 102, № 6 (1955). ¹¹ П. П. Т и м о ф е е в, ДАН, 120, № 5 (1958). ¹² П. П. Т и м о ф е е в, Геология среднеюрсотложений Тувы и прогноз их угленосности, Орг. ком. Тувинск. регион. совещ. Конф разв. произв. сил Вост. Сибири, Кызыл, 1958.

ГЕОЛОГИЯ

и. Н. ТИХВИНСКИЙ

ОБ ЭВОЛЮЦИИ СОЛЕВОГО РЕЖИМА АССЕЛЬСКО-САКМАРСКОГО МОРЯ ЮГА ТАТАРИИ И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНОВ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 III 1959)

новые данные, полученные в результате изучения более чем ста развекважин, пройденных на юге Татарии и в прилегающих районах, коляют уточнить выдвигавшееся и ранее (1,2,6) положение о постепеносолонении нижнепермского моря востока Русской платформы. раницы нижнепермского отдела проводятся нами: нижняя — в подош-

пвагеринового горизонта, верхняя— в подошве соликамской свиты (8). ди нижнепермских образований Татарии выделяются отложения ассельто (4), сакмарского, артинского и кунгурского ярусов.

3 толще пород ассельского яруса, исходя из прослеживаемой в ней иичности (чередования карбонатных, хорошо фаунистически охарактеванных и сульфатно-доломитовых, почти немых пачек), можно выдеобразования трех горизонтов. Состав комплексов фауны последних цетельствует о соответствии нижнего горизонта нижней зоне, среднего—цей зоне, а верхнего—верхней зоне швагеринового горизонта гуралья по фузулинидам (3). Мощность первого 11—27,5 м, второго 29 м и третьего 21,5—36 м (обычно 27—30). Верхние пачки двух них горизонтов маломощны (обычно 3—5 м). Пачки верхнего горизонта мощности примерно равновелики.

В толще пород сакмарского яруса (мощность до 110 м и более) выделяя образования двух подъярусов — тастубского и стерлитамакского.
вый сложен в основном сульфатными породами, отчасти доломитами.
вестняки образуют прослои лишь на крайнем северо-востоке Татарии.
унистически он охарактеризован весьма бедно (см. рис. 4). Второй на
токе Татарии представлен известняками с довольно богатым и разнообным комплексом окаменелостей и доломитами. К западу карбонатные

оды замещаются толщей отложений, аналогичных тастубским.

В разрезах тастубского подъяруса (мощность 36,5-58 м), руководуясь наблюдаемым в них ритмическим чередованием сульфатных и долоовых пачек, хорошо выдерживающихся в пространстве, можно выдеь отложения трех горизонтов. Мощность нижнего из них 13-25,5 м, днего 12,5—21,5 м и верхнего 5,5—19,5 м. Горизонты эти, возможно, слег сопоставлять с одноименными зонами тастубской толщи Приуралья (3). го среди тастубских образований описываемой территории можно елить пять выдержанных доломитовых пластов, часто в той или иной лени расклиненных сульфатными прослоями, — в средней части нижнего изонта, в основании (так называемый ракушечник) и в средней части цнего горизонта, а также в основании в средней части верхнего горизонта. Наличие выдержанных на больших пространствах пластов доломитов, отсутствии в тастубских образованиях следов каких-либо перерывов, ом числе и локальных, свидетельствует о том, что в тастубское время на ченной территории существовал единый бассейн, а не система лагун, это считают многие исследователи.

это считают многие исследователи.
В разрезах стерлитамакского подъяруса (мощность до 95 м) на востоке арии хорошо выделяются образования двух горизонтов: нижнего (мощть 34—49 м) и верхнего (мощность до 40,5 м). Первый здесь представлен

(снизу вверх) тремя пачками: известняково-доломитовой, фаунистичнохарактеризованной довольно бедно (8—21 м), доломитово-известняком содержащей сравнительно обильный комплекс окаменелостей (6,5—25 и сульфатно-доломитовой, заключающей в себе лишь остатки эвриганной фауны (8,5—17,5 м). Верхний горизонт — толща известняков с простми доломитов, с относительно обильным и разнообразным комплетокаменелостей.

В разрезах ассельского яруса имеются сульфатные породы, обратщие либо самостоятельные выдержанные пласты, либо прослои и вкли

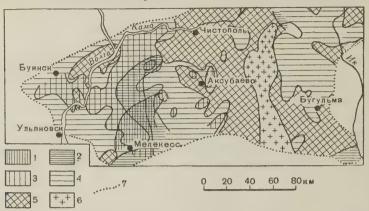


Рис. 1. Қарта распространения сульфатных образований в различных пачках ассельского яруса. 1-4 — территория распространения сульфатных образований: 1 — в верхней пачке нижнеассельского горизонта, 2 — в верхней пачке среднеассельского горизонта, 3 — в кровельной части нижней пачки верхнеассельского горизонта, 4 — в средней части верхней пачки верхнеассельского горизонта; 5 — территория, в пределах которой крупные сингенетичные прослои и включения сульфатных пород в разрезах яруса не встречены; 6 — отложения верхней пачки верхнеассельского горизонта, частично или полностью закарстванные; 7 — граница изученной территории

ния среди явно сингенетичных (пелитоморфных, фаунистически немых почти немых) доломитов. Нами они отмечены на четырех стратиграфичек уровнях: в верхних пачках нижнего и среднего горизонтов, которые часто слагают нацело, в кровельной части нижней пачки и в средней ч верхней пачки верхнеассельского горизонта.

Характерно, что площадь распространения сингенетичных сульфат образований вверх по разрезу ассельского яруса закономерно возрас (рис. 1). Учитывая при этом, что вверх по разрезам яруса нами наблюда, уменьшение количества и мощности слоев явно эпигенетичных мозаич доломитов, при одновременном возрастании количества и мощности слоернистых доломитов — продуктов сингенетичной доломитизации (7), а тем и пелитоморфных доломитов, можно прийти к выводу о том, что в ассельского моря претерпевали ритмически нараставшее осолонение

Нарастание солености ассельского моря подтверждается и характе распределения по разрезам и в пространстве остатков некоторых гр фауны, являющихся хорошими индикаторами солености среды обита (рис. 2—4). Ареал обитания таких стеногалинных организмов, как ф линиды из подсем. Schwagerininae и одиночные кораллы, постепенно, мически сокращался. До конца ассельского века они существовали л в отдельных участках. Подобным же образом изменялся ареал обита и других представителей стеногалинной фауны: колониальных корал брахиопод, криноидей и т. д. Во время их угасания биоценоз ассельс моря становился моллюсково-параштаффелловым, что, с учетом налы в разрезах ассельского яруса сульфатных прослоев, свидетельствует осолонении моря.

Качественный скачок в развитии седиментационного процесса, имевместо в Татарии и прилегающих районах на границе ассельского и сакского веков и происшедший в условиях непрерывно возраставшей ариди климата (5), не явился, таким образом, чем-то неожиданным, а был

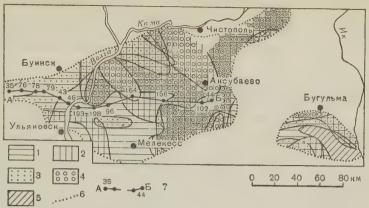


Рис. 2. Карта распространения остатков фузулинид из подсем. Schwagerininae и одиночных кораллов в отложениях верхнего горизонта ассельского яруса. 1, 2 — территория распространения остатков фузулинид из подсем. Schwagerininae в отложениях нижней (1) и верхней (2) пачек горизонта; 3-4 — территория распространения остатков одиночных кораллов в отложениях нижней (3) и верхней (4) пачек горизонта; 5 — территория, в пределах которой остатки фузулинид из подсем. Schwagerininae и одиночных кораллов в отложениях горизонта отсутствуют; 6 — граница изученной территории; 7 — линия профиля AB

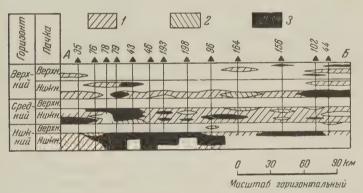


Рис. 3. Распространение остатков фузулинид из подсем. Schwagerininae и одиночных кораллов в отложениях ассельского яруса по профилю AB (рис. 3). I — остатки фузулинид из подсем. Schwagerininae, 2 — остатки одиночных кораллов, 3 — остатки фузулинид из подсем. Schwagerininae и одиночных кораллов совместно

словлен эволюцией солевого режима ассельского моря. Ход последней азывает, что нет необходимости искать причину смены господствующего а осадконакопления (доломитового на сульфатное) в резких и интенсивтектонических поднятиях, вызвавших изоляцию моря на описываетерритории. Для достижения критической точки концентрации в расре сульфатных солей было достаточно даже небольших тектонических вязанных с ними палеогеографических изменений. Отсутствие резкого ика подтверждается и тем, что в отдельных районах северо-востока Татадоломиты ассельского возраста перекрываются мало от них отличаюмися тастубскими доломитами.

Анализ изменения литологических и палеонтологических особенностей ожений тастубского подъяруса в пространстве и по разрезам свидетельчет о том, что единый весьма своеобразный огромный лагунный бассейн

высокой солености, представлявший собой эпиконтинентальную окрапредуральского нормально соленого тастубского моря, испытывал сл. периодические рассолонения. Последние особенно заметны были на сев востоке Татарии (в области влияния предуральского моря), где в на среднетастубского времени появились брахиоподы, криноидеи и кораправда редкие, и шло накопление известковых осадков.

Причиной различий в солевом режиме тастубского моря северо-вос Татарии и остальной части описываемой территории, кроме влияния г

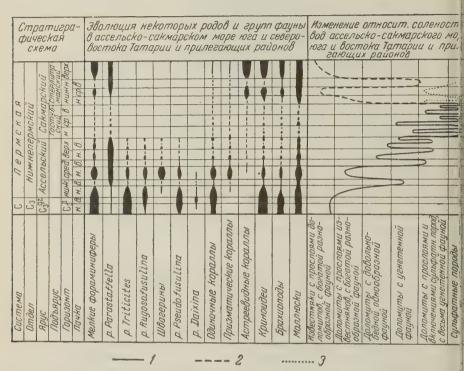


Рис. 4. Кривые изменения относительной солености вод ассельско-сакмарского моря: для изученной территории в целом, 2 — для востока Татарии, 3 — для юго-запада Тати и прилегающих районов

уральского моря, было, вероятно, наличие в области Татарского с мелководной барьерной полосы, имевшей тектоническое происхожде

Особенно четко влияние барьерных отмельных пространств сказа в стерлитамакское время, когда к востоку от области Татарского свода накопление карбонатных осадков и обитала обильная и разнообразная на, а к западу от него сохранялась солевая обстановка моря-лагуны.

Изложенные факты свидетельствуют о постепенном во времени и не номерном в пространстве ритмическом осолонении ассельско-сакмарсиморя изученной территории (рис. 4) и о некотором понижении соленостивод на востоке Татарии лишь в стерлитамакское время.

Поступило 30 III 195

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. М. Миропольский, Топогеохимическое исследование пермских отлож в Татарии, М., 1956. ² М. Э. Ноинский, Тр. Общ. естеств. при Каз. унив., 45, (1913). ³ Д. М. Раузер-Черноусова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, геол. 105, № 35 (1949). ⁴ В. Е. Руженцев, ДАН, 99, 6 (1954). ⁵ Н. М. Стра; Сов. геол., 6 (1945). ⁶ Г. И. Теодорович, Карбонатные фации нижней перм верхнего карбона Урало-Волжской области, М., 1949. ⁷ Г. И. Теодорович, тология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области, М.—Л., 1950. ⁸ Г. и. хвинский, ДАН, 124, 5 (1959).

ГЕОЛОГИЯ

В. И. ЧАЛЫШЕВ

РИТМИЧНОСТЬ НИЖНЕПЕРМСКИХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕЙ ПЕЧОРЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 20 III 1959)

Нижнепермские угленосные отложения на Средней Печоре были впере установлены автором в 1957 г. на р. Щугоре и его притоке р. Б. Пато-(4). Литологически они представляют собой мощную (до 1200—1300 м) щу лагунно-континентальных угленосных отложений с редкими, но вольно мощными горизонтами буро- и красноцветных пород.

При детальном описании угленосной толщи, которая сложена многократм чередованием песчаников, алевролитов и аргиллитов с прослоями угібыла установлена ясно выраженная ритмичность в чередовании основ-

х генетических типов пород.

В основании ритмов залегают обычно мелкозернистые и реже среднернистые зеленовато-серые и светло-серые известковистые песчаники. и неслоистые и горизонтальнослоистые, а чаще неслоистые в нижней ти слоя и горизонтальнослоистые — в верхней. В пределах того или ого слоя песчаника, лежащего в основании ритма, гранулометрически став его уменьшается снизу вверх, вследствие чего переход в вышележае алевролиты обычно постепенный. Переход от нижележащих отложений писываемым песчаникам либо постепенный, либо резкий, но почти во ех случаях подошва песчаников ровная и параллельная линии наслоея. В песчаниках нередко встречаются известковые конкреции, величина абсолютное число которых увеличивается по мере движения вверх по врезу слоя иногда вплоть до образования целых горизонтов известковых нкреций мощностью до полуметра. Мощность самих песчаников колеблетот 0,8—1,0 до 10—12 м. В том случае, когда мощность песчаников болья, в них нередко появляются прослои более мелкозернистых пород, ких, например, как алевролиты. Описанные песчаники по своему происждению представляют собой сравнительно мелководные прибрежно-басновые отложения.

Вверх песчаники переходят в светло-зеленовато-серые алевролиты, одй из характерных черт которых является неправильная горизонтальная оистость. Алевролиты почти всегда содержат мелкие конкреции неправинной формы серого пелитоморфного известняка. По мере приближения кровле слоя количество конкреций и их величина увеличиваются до обравания горизонта конкреций, которые часто очень плотно прилегают друг другу. Мощность алевролитовых слоев ритмов различная (от 0,5 до 4,0 м). хорошо развитых полных ритмах выше алевролита лежит слой серого питоморфного известняка мощностью 0,2—0,4 м. Известняк горизонтальслоистый или неслоистый, часто с мелкими пресноводными пелециподами. евролиты и известняки, если они присутствуют, представляют собой цию застойного водоема.

Либо на известняке, либо на алевролите залегает тонкий (2—10 см) й песчано-глинистой неслоистой углистой породы, представляющей фаю, переходную от застойного водоема к торфяному болоту. Одновремен-

этот слой является почвой углей.

Выше по разрезу ритма лежит уголь или его аналоги: углистый слагчерная углистая глина. Мощность угольных пластов обычно небольша пределах первых двух десятков сантиметров, и только в одном из рито

на р. Б. Патоке обнаружен пласт угля мощностью 0,8 м.

Покрывается уголь неслоистыми или очень тонкогоризонтальносл стыми аргиллитами темного зеленовато-серого цвета. Аргиллиты частог держат флору хорошей сохранности, мелкие тонкостенные раковии пелеципод и лингул, а изредка отпечатки крыльев насекомых. Мощно аргиллитов обычно небольшая, в пределах 1 м, и только в наиболее крупу ритмах она достигает 2,0—2,5 м.

Вверх аргиллиты сменяются алевролитами или тонким чередована аргиллитов и алевролитов. И в том и в другом случаях у пород наблюдае четко выраженная и довольно тонкая горизонтальная слоистость. М ность алевролитов, как правило, больше мощности аргиллитов в 2—5)

Чаще всего алевролитами и заканчиваются ритмы. В более редких с чаях выше алевролитов следует чередование горизонтальнослоистых сл

песчаника и алевролита.

Все отложения, покрывающие уголь, за исключением, может быть, мых верхних частей ритмов, сложенных песчаниками, являются срам тельно глубоководными отложениями и образуют несомненно трансгр сивные части ритмов, представляя собой фацию части бассейна, наибся удаленную от берега.

Вышеописанное число слоев, слагающих ритмы, характерно для поли нормальных ритмов. Но от этой нормы часты отклонения, выражающив выпадении некоторых слоев ритма или, наоборот, в появлении в том ином слое ритма прослоев пород иного гранулометрического состава.

При описании угленосных ритмов бросается в глаза резкое отличие му ду их нижними (регрессивными) и верхними (трансгрессивными) частя Эти отличия заключаются в следующем:

1. Регрессивные части ритмов обычно большей мощности, чем трансги

сивные части этих же ритмов.

- 2. Окраска пород регрессивных частей ритмов, как правило, более со лых тонов, чем окраска пород трансгрессивных частей ритмов. В г вом случае господствуют светлые зеленовато-серые, иногда голу вато-серые окраски, а во втором темные зеленовато-серые и сер окраски.
- 3. Слоистость пород регрессивных частей ритмов обычно слабо выраж и во многих случаях либо неправильная, либо вовсе отсутствует. Для род трансгрессивных частей ритмов, напротив, весьма характерна тон четко выраженная горизонтальная слоистость.

4. В породах регрессивных частей ритмов, особенно в алевролит почти всегда отмечаются известняковые конкреции, тогда как в поро, трансгрессивных частей ритмов они встречаются исключительно редко

только в самых верхах ритмов.

5. Количество фауны и флоры, а особенно ее сохранность, в пород трансгрессивных частей ритмов намного выше, чем в породах их регрсивных частей.

Все указанные особенности строения ритмов говорят о том, что

имеем дело с бассейновым типом ритмов.

Как видно из изложенного, строение ритмов нижнепермских угленоснотложений Средней Печоры обнаруживает очень большое сходство со стринем угленосных ритмов ильинской и ерунаковской свит Кузбасса, кото были описаны, соответственно, С. Е. Колотухиной (²) и Л. Н. Ботвинки (¹). В результате такого большого сходства автор признал вполне возможно выделении фаций и типизации ритмов употреблять терминолог Л. Н. Ботвинкиной. Это сходство в строении угленосных ритмор Сред Печоры и Кузбасса, очевидно, определяется большим сходством в теннических условиях их образования.

В отличие от Кузбасса, в синхроничных отложениях нижней перми сего-востока Печорского угленосного бассейна строение ритмов существенотличается от строения угленосных ритмов Средней Печоры. Главное ичие заключается в том, что ритмы на северо-востоке бассейна, согласно В. Македонову (3), построены, как правило, симметрично, в то время как днепечорские ритмы, напротив, отличаются резко выраженной асимрией. Такое резкое отличие невольно наводит на мысль о том, что услоп формирования ритмов указанных районов были существенно отличми. Другое отличие заключается в том, что конкреции нижнепермских тмов северо-востока Печорского бассейна представлены главным образом церитом, тогда как в синхроничных отложениях Средней Печоры конеции исключительно известкового состава. Последнее отличие, как позали наши исследования (5), явилось результатом того, что осадконакопние на Средней Печоре происходило в более засушливом климате, чем адконакопление в северо-восточной части Печорского угленосного басйна.

Приведенные сравнения указывают на то, что несмотря на территозальную близость и синхроничность отложений северо-восточной части чорского угленосного бассейна и Средней Печоры процессы образования тмов в этих районах протекали по-разному. Напротив, несмотря на уданность Кузнецкого бассейна и Средней Печоры и разновозрастность ритв, условия формирования их были очень сходными.

Коми филиал Академии наук СССР Поступило 18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Ботвинкина, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 139, № 4, 1953. ² С. Е. ю лотухина, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1949). ³ А. В. Македонов, вв. АН СССР, сер. геол., № 8 (1957). ⁴ В. И. Чалышев, Тр. Коми фил. Н СССР, № 7 (1958). ⁵ В. И. Чалышев, Изв. Коми фил. ВГО, № 5, 1958.

ГИДРОГЕОЛОГ.

И. В. БАРАНОВ

ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ВОДАХ НЕКОТОРЫХ РЕК СССР

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 III 1959)

Под гидрокарбонатными коэффициентами мы понимаем отношение прержания НСО₃ к сумме преобладающих в воде катионов и анионов. Так вы, как известно, в природных водах Na·, K·, Ca··, Mg··, HCO₃, SO₄ и в В водах рек, например, впадающих в северные моря и находящихся в ранах с высокой влажностью, соотношение между указанными солевыми к понентами колеблется в сравнительно узких границах. Гидрокарбонати коэффициенты, во всяком случае в летний период, оказываются равны 0,50—0,70. Отклонения от этих величин крайне незначительны. Последиллюстрируется данными табл. 1.

Таблица отношение содержания HCO3' к сумме преобладающих катионов и анионов в во некоторых рек СССР, впадающих в северные моря

nekoropiik pek dddi, bilagaloigiik b cebepiille lloph									
Река и пункт отбора проб	Дата	HCO₃′, мг/л	Σ _M мг/л	HCO3'/					
Северная Двина, д. Звоз Печора, с. Усть-Цильма Нева, с. Ивановское Обь, г. Новосибирск Обь, г. Барнаул Лена, с. Кюсюр Енисей, г. Красноярск Енисей, вблизи устья р. Тугулун Енисей, вблизи устья р. Сухой Енисей, вблизи устья р. Сургут Енисей, около Игарки Иртыш, г. Омск	27 VIII 1946 19 VI 1941 9 VII 1946 21 VIII 1940 26 VIII 1945 3 VII 1945 22 VI 1942 10 IX 1942 8 IX 1940 21 VII 1936 20 IX 1936 4 VII 1936 4 VII 1936 13 VII 1936 25 VII 1940	122 24 27 86 104 125 108 104 66 62 73 56 53 54 46 79	247 40 49 129 152 187 163 148 143 103 105 90 95 92 90 128	0,49 0,60 0,55 0,66 0,68 0,67 0,70 0,46 0,61 0,69 0,62 0,56					
Реки бассейна оз. Байкал									
Тыя, д. Тыя Слюдянка, г. Слюдянка Утулик, ст. Утулик Хара-Мурин, ст. Мурино Мантуриха, блокпост Мантуриха	27 IX 1941 30 V 1941 11 VII 1941 18 XI 1941 22 X 1941 11 VII 1941	52 79 57 46 52 57	84 111 88 78 77 81	0,62 0,71 0,67 0,60 0,67 0,70					

^{*} В табл. 1—3 использованы главным образом данные из работ О. А. Алекина (1

Несколько иная картина наблюдается в водах рек, вливающих свои в ды в южные моря (табл. 2).

ношение содержания $HCO_3{}'$ к сумме преобладающих катионов и анионов в водах некоторых рек СССР, впадающих в южные моря

Река и пункт отбора проб	Дата	НСО _в , мг/л	$\Sigma_{\rm m}$, Mr/ $_{\rm m}$ HCO $_{\rm s}$ '/ $\Sigma_{\rm m}$	
непр, с. Разумовка	27 VIII 1938	195	287	0,68
рн, с. Аксайская	4 VII 1939	260	568	0,45
в. Донец, с. Усть-Белокалитвинская	31 VIII 1939	246	829	0,30
убань, х. Тиховский	20 VII 1938	108	195	0,55
ка, Новинки	10 VIII 1938	219	457	0,48
пр-Дарья, кишл. Кок-Булак	14 VII 1940	153	403	0,38
гравшан, устье Фон-Дарья	15 VII 1940	102	203	0,50

Здесь, как мы видим, в целом гидрокарбонатные коэффициенты отклонотся от 0,50-0,70 в сторону снижения. Такое явление связано с возратанием концентрации Na·, K·, Mg··, SO₄ и Cl′. Еще большее снижение напюдается в водах рек бессточных бассейнов, когда таковые находятся, есественно, в аридном климате (табл. 3).

Минерализация и гидрокарбонатные коэффициенты воды р. Аму-Дарьи у Нукуса (кишлак Чатлы) за 1913, 1933, 1944—1945, 1947 и 1949 гг.

Месяц	НСО' _з , мг/л	$\Sigma_{\rm H}$, mr/n	$_{ m HCO'_3}/\Sigma_{_{ m H}}$	Месяц	НСО′₃, мг/л	$\Sigma_{_{\mathrm{H}}}$, mr/m	$^{ m HCO'_{\it 2}}/\Sigma_{\it H}$
I	190	671	0,28	VII	140	376	0,37
II	189	703	0,27	VIII	139	371	0,37
III	183	736	0,25	IX	136	375	0,36
IV	167	682	0,24	XI	147	436	0,34
V	169	566	0,29	XI	159	510	0,31
VI	148	412	0,36	XII	188	638	0,28

В последнем случае кроме повышения минерализации оказывает некоорое влияние и выпадение из воды углекислого кальция.

Таким образом, рассмотренные выше данные позволяют сделать следую-

ие выводы:

1. Углекислотные коэффициенты порядка 0,50—0,70 характерны для тех ечных вод, которые находятся в областях с высоким увлажнением. К этой атегории относятся многие реки, впадающие в северные моря СССР. Они бычно в той или иной степени недонасыщены CaCO₃ (³).

2. В водах рек, впадающих в южные моря, углекислотные коэффициены отклоняются от 0,50—0,70 в сторону снижения обычно по мере отдале-

ия от истока к устьевым районам.

3. В водах рек, находящихся в бессточных бассейнах и в областях ридного климата, углекислотные коэффициенты резко снижаются и окаываются значительно ниже 0,50—0,70.

4. Предпринятый выше анализ и его дальнейшее развитие позволяют конретизировать связь минерализации и ионного состава речных вод с хаактером окружающего климата и с почвенным покровом.

Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило 23 III 1959

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Алекин, Тр. Гос. гидрол. инст., в. 10, 1948; в. 15, 1949. ² О. А. Але-ин, Тр. Гос. гидрол. инст., Вопр. гидрохим., в. 33 (87), 1951. ⁸ Н. М. Страхов, ов. геол., № 18 (1947).

 $\Pi ETPO\Gamma PA\Phi V_{\eta}$

Н. Ф. ШИНКАРЕВ и Л. Л. ПЕРЧУК

О НАХОДКЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГАББРОИДОВ В АЛАЙСКО-ТУРКЕСТАНСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПРОВИНЦИИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 24 II 1959)

Породы ряда щелочных габброидов являются весьма редкими образваниями. В пределах Алайско-Туркестанской провинции щелочных интраий они были обнаружены лишь в 1957—1958 гг. при детальном изучен Зардалекского интрузивного комплекса в среднем течении р. Сох. Интраия Зардалек располагается среди карбонатных отложений силурийско возраста и является многофазной и сложной по строению. Щелочные габроиды в этой интрузии представлены рядом разностей. Так, к площад: развития пород I фазы интрузии, сложенных эвкритами и монцонитам приурочены тералитовое габбро, тешениты, а также анальцимовые мсцониты. Среди пород II фазы — меланократовых сиенитов — встречег эссекситы. III фаза интрузии сложена нефелиновыми и содалитовыми сынитами.

Щелочные габброиды слагают отдельные полосы-слои, согласные внутренней структурой интрузии. Необходимо указать, что полосы щелоных пород появляются в интрузии лишь в местах относительно полого залегания пород. Наиболее тесную геологическую и петрографическу связь с эвкритами имеют тешениты и тералитовое габбро. Переходы меж, этими породами постепенные, причем тешениты образуют в большинст случаев верхние прослои в слоисто-флюидальной текстуре пород. Мощност прослоев весьма разнообразна и колеблется от первых десятков сантиме.

ров до десятков метров.

Макроскопически тешениты почти не отличаются от эвкритов, однагаметно, что последние более меланократовые. Количественно-минералогический состав тешенитов: пироксен 52,9%, плагиоклаз 30,4, ортоклаз 2,1 анальцим 10,1, цеолит 4,1%. Пироксен встречается в виде идиоморфны или изометричных зерен с $cN_p=32^\circ$, $2V=+60^\circ-65^\circ$, r>V, $N_p>N_g>N_rN_p$ — темно-зеленый, N_g — зеленовато-желтый, N_m — ярко-желтый. Пироксен относится к диопсид-эгирину с 15-20% эгирина. Наблюдаются за нальные зерна, при этом в центральных частях окраска менее интенси ная, что свидетельствует об уменьшении процента эгириновой молекуля Плагиоклаз представлен анортитом с 90% An. В $N_g=47$, $N_m=60\%$ $N_p=58$. В 100% В сечении 100% $N_p=60\%$ $N_p=60\%$ в 100% в сечении 100% $N_p=60\%$ виде изометричных и многоугольных очертаний зерен, окруженных в виде изометричных и многоугольных очертаний зерен, окруженных каемкой серицита. Показатель преломления анальцима 1,488. В некоторь зернах анальцима имеются включения плагиоклаза и пироксена. Иногр с анальцимом ассоциирует волокнистый цеолит натролитового типа. Встречены единичные зерна ортоклаза.

В тералитовом габбро по сравнению с тешенитами повышается рол основного плагиоклаза и уменьшается количество анальцима.

В табл. 1 приведен химический анализ пород интрузии Зардалек и числовые характеристики по А. Н. Заварицкому. Породы I фазы представления

	№№ образцов							
Окисел	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MgO CaO MnO Na ₂ O K ₂ O P ₂ O SO ₃ m. п. п.	39,10 1,30 17,60 12,07 3,40 5,25 16,10 не опр. 1,50 0,49 0,55 0,16 1,53 0,88	2,05 0,14	43,02 0,98 17,09 3,65 5,75 5,20 11,26 0,19 3,14 3,22 0,32 onp. 2,16 0,03	47,10 1,10 18,55 8,02 4,20 3,25 10,00 He onp. 2,70 3,80 0,23 0,05 0,68 0,35	a = 4,2 c = 10,6 b = 36,2 s = 48,8 f' = 40 c' = 28,9 m' = 30,1 n - 82 $\varphi = 30,6$ t = 2,4	7,9 8,1 31,5 52,5 34 40 26 61,8 17	12,5 6,2 27,5 53,8 34 32 34 60 11,5 1,6	12,1 7,0 23,1 57,8 50 25,7 24,3 52 31 1,8
Сумма	99,93	100,45	100,01	100,03	1	ļ ļ		

Примечание. Анализы [выполнены в Институте химии силикатов АН СССР, алитик. Т. М. Макарова.

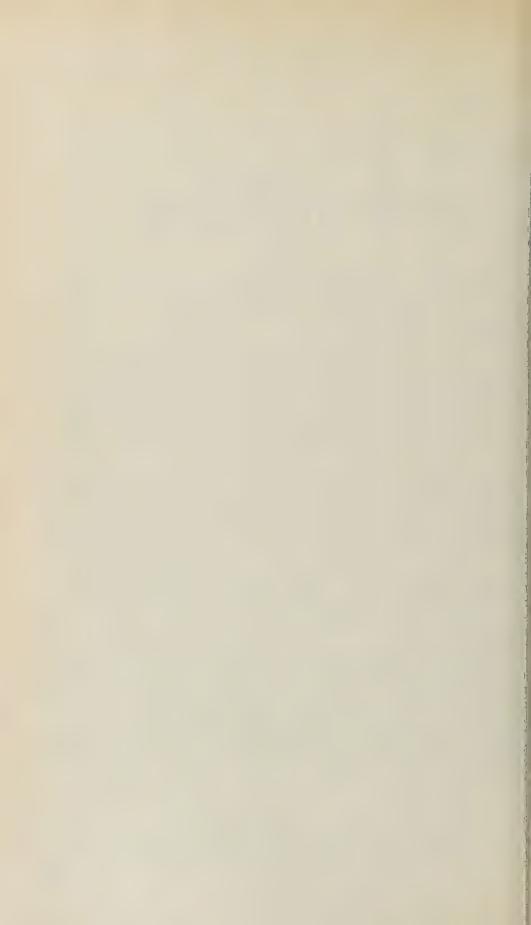
тремя анализами: № 1 отвечает меланократовому габбро, № 2 весьма схонстералитовым габбро по Трёгеру, № 3 близок с тешенитом по Дели.

Анальцимовые монцониты через монцониты связаны постепенными перерами с эвкритами. Щелочные габброиды этого типа отличаются от вышеосмотренных разновидностей большим содержанием калиевого полевого пата (до 35%) и составом плагиоклаза (64—70% An). Вместе с анальциром здесь встречается нефелин, образующий мелкие зерна, развитие в мезотазисе.

Щелочные габброиды во II фазе внедрения интрузии представлены секситами, которые встречаются в виде шлиров и полос в сиенитах. Одержание минералов в эссекситах следующее: пироксен 15%, амфибол 2,3%, плагиоклаз 35,1%, калиевый полевой шпат 18,3%, анальцим 6,0%, дный 0,5%. Свойства пироксена в этой породе аналогичны описанным тешените. Амфибол имеет $cN_g=22^\circ$, $2V=-74^\circ$, сильная дисперсия >V, $N_m>N_g>N_p$, N_m темно-бурый, N_g — буровато-зеленый, N_p —елтый. Плагиоклаз содержит от 73 до 80% Ап. Анальцим— изотропный и слабо двупреломляющий, наблюдается как цементирующая масса, же анальцим включен в калиевый полевой шпат. По химическому соваву (табл. 1, образец N_2 4) эти породы соответствуют эссекситу типа lemania по Озанну.

В заключение следует отметить, что с породами І фазы Зардалекской прузии (габбро и монцонитами) весьма схожи и жильные производные этомагматического очага — долериты и монцонит-порфиры. Сиенитам ІІ вы составе которых встречены эссекситы, соответствуют бостониты и венит-порфиры. Однако жильных разновидностей ряда щелочных габоидов в пределах интрузии и ее контактового ореола встречено не было вероятно, это позволяет связывать образование этих пород с процессами симиляции магмой карбонатного материала и дифференциации in situ.

Поступило 23 II 1959



Доклады Академии наук СССР 1959. Том 126, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

К. Б. КОРДЭ

МОРФОЛОГИЯ И СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА ЕРІРНҮТОN

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 14 III 1959)

Виды рода Ерірhyton обильно представлены в кембрийских отложениях бири, Италии, Австралии; Антарктики и Нормандии. Частоони являются подообразующими организмами, единственными в древних осадочных толщах. ервые род Ерірhyton был описан Борнеманном (4), который сравнивал с Cladophora и Aegagropila. Последующие исследователи при описании вых видов, полагая, что это трубчатые образования, относили его то к lenopora (5,8), то к Ortonella Garwood (6). В 1927 г. Пиа (цит. по (7)) местил этот род в тип Суапорhyta. Этого же мнения придерживались С. Краснопеева и В. П. Маслов (2,3). Позднее В. П. Маслов (3) предпожил, что Ерірhyton нужно отнести к Codiaceae (сифоновые водоросли). Б. Кордэ (1955) поместила Ерірhyton в тип Rhodophyta.

Таким образом, более полувека существуют совершенно разноречив мнения о систематическом положении рода Epiphyton, что в основном зано с неправильным представлением о строении талломов этих водорос-

й, плохо сохраняющихся в ископаемом состоянии.

Чаще всего при просмотре шлифов в проходящем свете мы видим куски темного цвета, сложенные однородным афанитовым кальцитом. В этом учае мы можем установить лишь внешний габитус растения, т. е. его внешню форму, характер ветвления, угол ветвления и размеры этих морфолоческих признаков. В наших коллекциях из кембрийских отложений. Лены и Амги, а также из Кузнецкого Алатау встречены представити рода Ерірһуtоп с хорошо сохранившимися деталями строения. Нами по обнаружено, что слоевища Ерірһуtоп имеют многорядное клеточное роение, которое, однако, несколько различно у разных форм.

В продольном сечении слоевища Epiphyton видно, что у одних видов ревища сложены горизонтальными рядами клеток, плотно прилегающими уг к другу (рис. 1, 2). У других горизонтальные ряды хорошо видимых еток прерываются более осветленными промежутками, где клетки дны плохо (рис. 1, 1). Встречаются и такие формы, у которых ряды еток располагаются вдоль слоевища, образуя как бы его коровую часть ис. 1, 4). У этих экземпляров в центре слоевища, вдоль него, проходит сть, не имеющая клеточного строения. Ширина этой части слоевища у вных форм не одинакова. Возможно, впрочем, что отсутствие клеток в нтре слоевища связано просто с плохой сохранностью материала.

В связи с выяснением морфологии Epiphyton интересно строение слоеда в поперечном сечении, в котором отчетливо видна его неоднородность. Этом сечении слоевище состоит из плотно прилегающих друг к другу руглых или слегка овальной формы срезов, по-видимому, клеточных тей, которые его слагали (рис. 1, 3). В некоторых случаях в пределах перечных сечений нитей обнаруживается точечная структура, размером 1018 мм, которая, видимо, может быть принята за пористость поперечных сеточных стенок (рис. 1, 3). Эта структура видна достаточно редко,—вможно, только тогда, когда срез проходит через стенку клетки. Наличие шеуказанной пористости может указывать на то, что плазма соседних сток у изучаемых форм могла сообщаться,— так, как это имеет место современных Florideae.

В Помимо всего вышесказанного, у представителей Epiphyton нами бе обнаружены разнообразной формы образования. Они бывают округлы в виде многогранных коробочек, четковидными, почковидными, ино они сидят на ножках (рис. 1, 5—10). Помещаются эти образования на к цах веточек слоевища или на месте одной из веточек, образовавшихся и дихотомическом ветвлении. Иногда они развиты в пазухах веточек, котор в этом месте разрастались, или располагаются по нескольку на специаль видимо, расширенной веточке. Строение этих образований, отличное всех других веточек слоевища, и их положение на слоевище дает пр предположить, что они имели специальное назначение. Эти образован очень похожи на спорангии современных красных водорослей из поря, Nemalionales и, по-видимому, также были местом, где формировались п дукты воспроизведения у представителей рода Ерірhyton.

Спорангиеподобные тела по созреванию, видимо, отваливались от вечек, на которых они помещались, так как на концах веточек мы часто ходим углубления, заполненные вторичным прозрачным кальцитом. І поперечном сечении веточки эти углубления имеют округлую форму и с

дают впечатление о трубчатом строении самой веточки.

В настоящее время полости спорангиеподобных тел также заполно прозрачным кальцитом. Это можно наблюдать, например, у Epiphyl tuberculosum, у которого спорангии по нескольку штук сидели на распренной веточке,— видимо, спорангиеносце (рис. 1, 10). Сам тюльпанся добный спорангий заполнен кальцитом, при этом хорошо видна трещин проходящая от его вершины в сторону основания, что может указывна способ вскрывания некоторых спорангиеподобных тел у Epiphyl Рядом со спорангием на веточке находится углубление, заполнен кальцитом, где, по-видимому, помещался второй спорангий. Углублеть в веточке от отвалившихся двух спорангиев видны в этом же слоевинесколько правее, на другой веточке.

Таким образом, у Epiphyton нами было обнаружено многорядное м гоклеточное строение слоевища, пористость клеточных стенок и нали

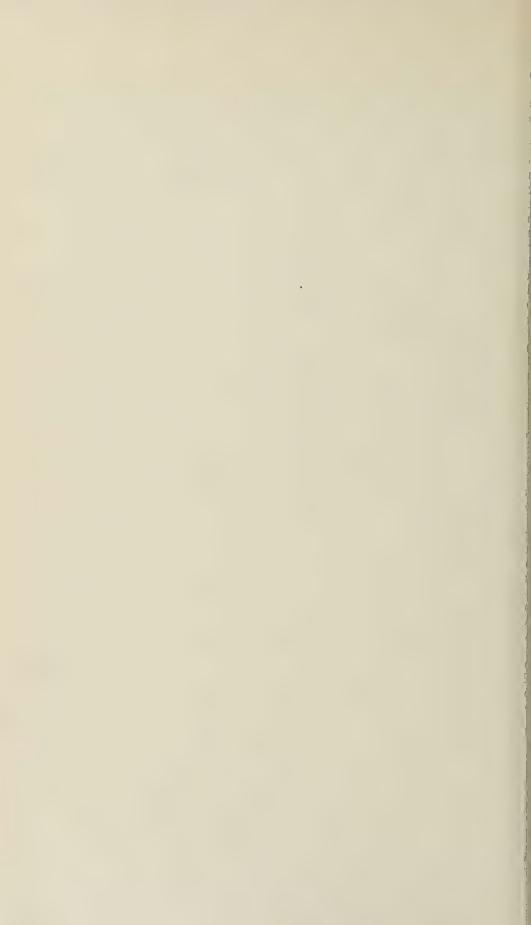
спорангиев.

Чтобы составить еще более отчетливое представление о систематичес принадлежности Ерірhyton, мы обратились к современным водоросла В настоящее время во многих типах водорослей имеются виды, откладыв щие известь. Однако, как нам удалось установить, характер этого проце у водорослей разных типов, как же так и его результат (в силу разници морфологии и физиологии водорослей), различны и присущи каждому то в отдельности. Интересно отметить что у ископаемых водорослей, п надлежащих тому или иному типу, проявляются те же признаки.

Рис. 1. 1 — Ерірһуton іпехресtatum Когde; паратип № 109 b; шлиф, продольное сече слоевища, видно клеточное строение (360 ×); Кузнецкий Алатау, нижний кембрий. Ерірһуton durum Когde; голотип № 476; шлиф, продольное сечение слоевища, видно кленое строение (360 ×); р. Лена; нижний кембрий. З — Ерірһуton pseudoflexuosum Қо паратип № 493; шлиф, поперечное сечение веточек слоевища, видны поперечные сечения тей, составляющих веточки, и пористость клеточных стенок (360 ×); р. Лена; нижний крий (З — с ретушью, За — без ретуши). 4 — Ерірһуton іnventum Когde; голотип № шлиф, продольное сечение слоевища, видно клеточное строение (300 ×); р. Лена; ниж кембрий. 5 — Ерірһуton benignum Когde; голотип № 118с; шлиф, виден спорангий на коветочки (250 ×); Кузнецкий Алатау; нижний кембрий. 6 — Ерірһуton pretiosum Коголотип № 483²; шлиф, видны плошкоподобные спорангии в пазухах веточек (250 ×); р. на; нижний кембрий. 7 — Ерірһуton reniforme Когde; голотип № 419; шлиф, видны споги на ножках по нескольку на расширенной веточке (250 ×); р. Амга; средний кембри 8 — Ерірһуton monileforme Когde; голотип № 595; шлиф, виден четковидный споран (250 ×); р. Амга; средний кембрий. 9 — Ерірһуton scapulum Когde; голотип № 469; шлифны спорангии в пазухах веточек (250 ×); р. Лена; нижний кембрий. 10 — Ерірһ tuberculosum Когde; голотип № 382; шлиф, виден тюльпаноподобный спорангий на спогиеносце, рядом с ним место от отвалившегося спорангия; правее на веточке два углу ния от спорангиев; р. Амга; средний кембрий



Рис. 1



У синезеленых водорослей известь откладывается вне клеток, в слизи, ружающей их клетки и нити. В ископаемом состоянии, начиная с протеоя, Cyanophyta мы находим большей частью в виде отпечатков в извествой корочке, образованной, по-видимому, также при их жизни. Ипогда тих форм сохраняется и клеточное строение. Возможно, что когда слой тзи, покрывавший организм, был незначительным, именно и происхола инкрустация самого слоевища.

Современные сифоновые водоросли также откладывают известь вне стки, в слизи, окружающей слоевище, образуя при этом на слоевище так вываемую известковую оболочку. Такие же известковые оболочки мы кодим и у ископаемых сифоней начиная с кембрийского периода.

Совершенно иначе процесс отложения карбонатных солей происходит расных водорослей (например, Corallinaceae). Углекислые солив виде араита или кальцита откладываются этими организмами в стенках клеток, его окаменевающие при жизни слоевища сохраняют клеточное строне. Подобные формы, сохраняющие клеточное строение, встречаются и ископаемом состоянии — это Archaeolithothamnion. gdarella и др., относимые к красным водорослям.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что характер отложения вести своеобразен у водорослей каждого типа и, так как он установилв докембрийские времена, может служить одним из диагностических

изнаков при изучении ископаемых форм.

В отношении систематического положения рода Epiphyton мы пришли ыводу, что к синезеленым водорослям он не может быть причислен хотя потому, что слоевища его представителей имеют многорядное строение порангии, т. е. признаки, не наблюдавшиеся у современных и ископаеx Cyanophyta.

Совершенно ошибочно также относить Epiphyton к сифоновым водоро-

ям, так как эти организмы не имеют клеточного строения.

В то же время клеточное строение слоевища рода Epiphyton, ero многодность и, по-видимому, наличие пор в стенках клеток, которые могли храняться так же как и сами клетки, только из-за отложения извести в нках клеток при жизни организма, позволяет сравнивать Epiphyton c асными водорослями, которым присущи все эти признаки, и именно представителями класса Florideae. Наибольшее сходство Epiphyton еют с кораллиновыми водорослями, но отличаются от них отсутствием рового слоя и, по-видимому, членистости. Поэтому нам кажется более циональным выделить род Epiphyton в самостоятельное семейство Epiytonaceae с диагнозом: слоевище многорядное, не дифференцированное осевую и коровую части, различно разветвленное, прикреплявшееся субстрату, достигавшее нескольких миллиметров. Клетки различной рмы, обызвествление внутреннее (в стенках клеток). Органы размножея внешние, помещаются на концах веточек, в их пазухах или на месте ной из веточек, образовывавшихся при бифуркации.

В семейство также включается род Chabakovia, у представителей котого обнаружено клеточное строение. Геологическое распространение

иейства: кембрий — девон.

Палеонтологический институт Академии наук СССР

Поступило 14 III 1959

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. Б. Кордэ, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, **56**, 79 (1955). ² П. С. Краспева, Матер. по геол. Красноярск. края, № 3 (1937). ³ В. П. Маслов, обл. палеонтол., **2—3**, 249 (1937); Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 160, 1956. ⁴ J. G. В огта п п, Die versteinerungen des Cambrischen Schichtensystems der Insel Sardinien, Keisp. Corol. Deutsche Acad. Naturforsch., **51**, 16 (1886). ⁵ D. C h ap m a n, Geology, 1, (1914). ⁶ W. T. Gordon, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **52**, part 33 (1920). R. Hirmer, Handb. d. Paleobotanik, 1, München, 1927. ⁸ Priestly, David, logical notes of the British Antarctic expedition 1907—1909. Stockholm, 1914.

ПАЛЕОНТОЛОГ.

В. В. ЛАМАКИН

ПЫЛЬЦА ТЕМНОХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЛЬХОНА НА 03. БАЙКАЛЕ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 14 III 1959)

Остров Ольхон расположен у северо-западного берега Байкала. Я длина равна 75 км. ширина 10—12 км. Рельеф мелкогористый. Гора Имей, находящаяся над юго-восточным обрывистым берегом, поднимає на высоту 821,7 м над озером (над средним положением уровня). Ользотделяет обособленную часть Байкала,—так называемое Малое море.

На Ольхоне очень сухо. На юго-западной оконечности острова выпада год в среднем менее 200 мм осадков, из которых 85% приходится период с мая по сентябрь. Сухость Ольхона зависит от фенообразного рактера северо-западных ветров, переваливающих через прибреж

горы.

Ольхон в береговой полосе на юге сплошь покрыт степью. На севет во внутренней гористой полосе влаги больше, и здесь степь чередуетс сосновыми и лиственичными лесами (2 , 4 , 7). В настоящее время на Ольх нет ни кедра, ни ели, ни пихты (6). Однако темнохвойная пыл содержится в четвертичных отложениях на острове, в частности в д ных грунтах небольших озер Елгай-нур (или Халей-нур) и Шара-н

Озеро Елгай-нур, осмотренное мной в 1956 г., находится в южной с лесной части Ольхона на дне широкой пади (балки) у самого берега Малморя, от которого отделено намытой пересыпью из песка с мелкой гально Озеро мелкое, в поперечнике имеет 750 м. Ширина пересыпи 80 м, высее над Малым морем равна 1,2 м, а над Елгай-нуром 2,0 м (24 VII 1956 г.) Уровень Елгай-нура ниже уровня Байкала. Притоков у Елгай-нура вода просачивается в него из Малого моря через пересыпь.

Озеро Шара-нур посещено в 1958 г. Е. А. Қоряковым (Байкальская ленологическая станция). Длина озера равна 400 м, а ширина 150 м. Глуб до 1,8 м. У озера отсутствуют притоки и сток. Оно находится в 7 км к к востоку от Елгай-нура, во внутренней полосе острова, на высоте 30 над Байкалом, на дне пади, склоны которой вверху одеты лесом.

Пыльцевые анализы донных грунтов Елгай-нура и Шара-нура сдель Е. П. Метельцевой в лаборатории акад. В. Н. Сукачева. Образцы грунт полученные в 1958 г. бурением, доставлены Е. А. Коряковым (см. табл.

Во всех семи анализированных образцах древесная пыльца заним три четверти и более в составе пыльцевых спектров; одна четверть и ме приходится на долю травянистых растений. Это указывает на боль:

распространение леса на Ольхоне в прошлом.

В грунтах на дне Елгай-нура пыльца Pinus из подрода Нарlохуют. е. кедровая пыльца Pinus sibirica и P. pumila, содержится в количе ве до 15,4% от общего количества древесной пыльцы. Содержа пыльцы ели равно 2,3% в нижнем образце с глубины 30 см от озерного д Примечательно, что кверху количество еловой пыльцы последовател уменьшается, и в самом верхнем слое на глубине 0—5 см она вовсе не встчена. В донных грунтах Елгай-нура много березовой пыльцы (13—56 1090)

ыльцевые анализы донных грунтов в озерах Елгай-нур и Шара-нур на Ольхоне

		Оз. Ел	гай-нур			Оз. Шара-ну	р
	ви-	FOT- 0-	7; 20-	се-	C	углинок сер	ый
	супесь с мелк. грави- ем; глубина 0-5 см*	супесь плот- ная серая; глубина 10— 15 см	песок мелко- зернистый; глубина 20— 25 см	суглинок серый; глубина 28—35 см	глубина 0—6 см	глубина 16—21 см	глубина 37—43 см
о пыльцы, штук Щревесной, % Травяной, %	487 74 26	202 74 26	255 .84 16	412 74 26	332 88 12	193 100 —	216 75 25
весная пыльца, % Pinus silvestris Pinus sibirica и P. pumila Picea Abies Betula Alnus Larix	53,5 9,0 	63,0 15,4 0,7 - 14,0 4,0 2,5	73,4 11,2 0,9 - 13,1 1,5	30,4 5,0 2,3 — 56,4 5,9	74,4 14,7 1,7 1,0 5,5 1,0 1,7	45,0 19,2 21,8 3,1 9,3 1,5	20,4 10,0 54,3 0,6 11,0 2,5 1,2
вяная пыльца, % Artemisia Compositae Chenopodiaceae Ephedra Caryophyllaceae ввестная пыльца, % оы, штук	64,3 1,0 10,3 3,2 4,0 17,5	49,1 5,6 7,3 38,0	63,4 - 2,5 - 5,6 28,5 1	78,0 3,7 1,8 16,5	66,6 	несколько	11,2 16,6 3,7 - 68,5 28

^{*} Имеется в виду глубина от дна озера.

В грунтах Шара-нура содержится еще больше пыльцы темнохвойных евьев. Количество кедровой пыльцы достигает 19% и составляет в двух кних образцах почти половину количества пыльцы обыкновенной соснымы ели в нижнем образце, т. е. на глубине 40 см от озерного дна, совляет 54,3%. Так же, как и в елгайском разрезе, ее количество уменьшаеткверху с закономерной последовательностью. Заметно участие в спектпихтовой пыльцы. Количество березовой пыльцы в шара-нурских грунгораздо меньше, чем в елгай-нурских, и не превосходит 11%.

Пыльца в грунтах под двумя ольхонскими озерами свидетельствует о ее влажных климатических условиях в прошлом, подходящих для темвойной растительности. Уменьшение количества еловой пыльцы вверх обоим разрезам донных грунтов, вероятно, связано с тем, что во время

отложения климат постепенно становился более сухим.

Нахождение на Ольхоне темнохвойной пыльцы нельзя объяснить заносо стороны. Известно, что еловая пыльца далеко не распространяется. отив заносного происхождения еловой пыльцы наряду с ее большим ичеством (до 54,5%) говорит и закономерность последовательного ее ращения кверху в обоих разрезах. Количество кедровой пыльцы, котона Шара-нуре только в два раза меньше количества пыльцы обыкноной сосны, дает основание признать местное происхождение и за кедропыльцой. Наконец, на Ольхоне наибольшей силой отличаются северонадные ветры, которые дуют со стороны Приморского хребта через Малое е. Их можно было бы заподозрить в приносе пыльцы на Ольхон. Однако нохвойной пыльцы гораздо больше в грунтах Шара-нура, который нанатся дальше от Приморского хребта, чем озеро Елгай-нур.

Пыльцевые спектры донных грунтов Елгай-нура и Шара-Нура весьма цны со спектрами ольхонского делювия, который недавно изучался мной. выцевые анализы восьми образцов делювия были сделаны Л. В. Голу-

бевой в лаборатории Геологического института АН СССР. Для анал взят делювий со склонов у пос. Хужиры и над мысом Красным. Оба м находятся к северо-востоку от Елгай-нура, на том же маломорском бе Ольхона: Хужиры в расстоянии 12 км, а Красный мыс 45 км.

В делювиальных суглинках, большей частью бурого цвета, встре пыльца сибирского кедра в количестве до 40—46% от общего содерждревесной; в большинстве случаев кедровая пыльца преобладает над п цой обыкновенной сосны. Кроме того, Л. В. Голубевой особо опреде пыльца кедрового сланника в количестве до 11%. Содержание пыльцы в делювии над мысом Красным колеблется от 2 до 10%. Количество пы.

В более древнем делювиальном горизонте преобладает древесная п ца (71—78%) над травянистой. В верхнем стратиграфическом горизоновия количества древесной и травянистой пыльцы приблизите одинаковы или же преобладает травянистая. Для верхнего горизоновия, характерно большое содержание березовой пыльцы (до 30—3-По нахождению в этих горизонтах ольхонского делювия следов «леду клиньев» делювий следует отнести по возрасту к ледниковым време Вместе с тем для образования делювия надо допустить более влажные матические условия, чем современные. Теперь на Ольхоне воды с мало, что эрозионные и аккумулятивные явления почти полностью заменовое древний горизонт делювия отложился, вероятно, во время максимного (рисского) оледенения, а верхний — во время постмаксимальн

Над Красным мысом встречена, кроме того, еще более древняя дел альная глина красного цвета, залегающая на коре выветривания. Она ложена, по-видимому, до максимального оледенения. В ней содерж главным образом степная пыльца (66%). В древнечетвертичную эпох

Ольхоне было суше, чем во время оледенения.

пихты в делювии у Хужир доходит до 4%.

По сходству пыльцевых спектров елгай-нурских и шара-нурских г тов со спектрами ольхонского делювия возраст грунтов под озерами сле признать за ледниковый. Большое количество березовой пыльцы в с жениях под Елгай-нуром придает им сходство с верхним горизонтом д вия, тогда как шара-нурские грунты соответствуют стратиграфически н

лежащему горизонту делювия.

Современных отложений ни в Елгай-нуре, ни в Шара-нуре нет или ничтожны. Вода в озерах стоит на чуждых отложениях леднико возраста. Сами озера — очень молодые: они возникли в голоцене. Сучано-суглинковые отложения с прослоем мелкозернистого песка под Елнуром представляют, вероятно, так называемый падевый (балочный) а. вий. Он отложился в ольхонских падях одновременно с делювием, покшим склоны. Суглинки под Шара-нуром, по-видимому, просто намы соседнего склона, т. е. имеют делювиальное происхождение.

Озеро Елгай-нур образовалось вследствие затопления Байкалом д ней эрозионной пади (третичного возраста) и обособления возникшего лива посредством намывной пересыпи. Погружение пади под уровень кала вызвано тектоническим оседанием о. Ольхона. Озеро Шара-нур никло либо в результате проседания древнего наноса на дне пади, в результате запруды делювиальным сносом с соседнего склона.

Лучшее обводнение Ольхона в ледниковые времена было связа, усилением восходящих токов воздуха над Байкалом, особенно в ле сезоны. В нынешних условиях летом на Байкале холоднее, чем на о жающей суше, даже в горах. При таком положении воздух над озе не поднимается кверху. В связи с этим летом над Байкалом не образукучевые облака, а туманы неделями могут лежать на воде. Восходя токи воздуха и их следствие — кучевые облака — возникают над 1 калом только зимой, когда окружающая местность становится холод

Во время оледенений Байкал оказывался теплее по сравнению с ожающей сушей не только зимой, но и летом. Влага, поднимавшаяся с

и отепленного воздуха, конденсировалась в высоте по мере остывания. должно было обусловить большое количество дождей над озером. Над создавался гидрокальтический режим. Усиленным дожподвергался и Ольхон, расположенный среди Байкала, в отличие от сро-западного материкового берега. Вероятно, и снега выпадало на

хоне больше в ледниковые зимы.

Северо-западный берег Байкала у подножья Байкальского хребта был едниковые времена, в противоположность Ольхону, гораздо суше, чем ерь. В настоящее время берег у подножья Байкальского хребта почти ошь таежный. Во время же оледенений вдоль него до северного конца ра распространялась степь, а тайга сохранялась только в небольших жищах. Об этом свидетельствует пыльца в четвертичных отложениях. В современной степной растительности материкового берега Малого ря известны признаки ее связей с древними оледенениями. По мнению Г. Попова (3), Primula pinnata M. Рор. et Fed., растущая возле устья Сармы на влажных кочкарниках среди степи, указывает, что степной ристический комплекс северо-западного берега Байкала представляет икт ледникового времени. Возможно, и на этом участке североадного берега Байкала во время оледенений было суше, чем теперь. Причина ксерокальтических условий северо-западного ега Байкала заключалась, по-видимому, в усилении иссушающего влияторных ветров (фенов), дующих с вершин Байкальского и Приморского отов на озеро. Особенно большая сухость этих ветров в ледниковые врена могла зависеть от большой разницы в температурах воздуха над хребии, покрытыми снегом и льдом, и побережьем Байкала.

Древние оледенения и их прекращение различно влияли на климат в зных местах Байкала. Послеледниковое иссушение произошло, кроме ъхона, и в некоторых других районах Прибайкалья. О современной ксеритизации в Прибайкалье писала А. В. Куминова (1). Еще ранее приаки современного усыхания климата отмечены В. Н. Сукачевым (5) в рхне-Ангарской межгорной долине, которая служит северо-восточным

одолжением Байкальской впадины.

Что касается проявления в голоцене так называемого ксеротерического периода, то достоверные признаки его неизвестны ни на ьхоне, ни на северо-западном материковом берегу Байкала. Они наблю-

ются только на противоположном восточном берегу Байкала.

Возможно, что кедр сохранялся на Ольхоне в качестве реликта в тение некоторого времени и после оледенения. Есть даже повод предполонть, что последние кедры дожили здесь до прошлого столетия. Так, Прейн (4) сообщал в 1894 г., что на Ольхоне «по главному кряжу» растет др. Последующие исследователи (Н. К. Тихомиров (8) и др.) не находили дра на Ольхоне. Поэтому утвердилось мнение об ошибочности сообщения Прейна. Однако теперь, в свете сделанных пыльцевых анализов, старое общение Прейна нельзя безоговорочно считать ошибкой.

Ель вымерла на Ольхоне раньше кедра. На это указывает неуклонное кращение количества ее пыльцы от нижнего шара-нурского образца до рхнего елгай-нурского образца, в котором она совсем не встречена.

Лаборатория лесоведения Академии наук СССР Поступило 13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. В. Куминова, Тр. Биол. научно-иссл. инст. при Томск. гос. унив., 5 (1938). І. И. Малышев, Бот. журн., 42, № 9 (1957). ³ М. Г. Попов, Тр. Байкал. ино-логич. станции АН СССР, 15 (1957). ⁴ Я. Прейн, Изв. Вост.-Сиб. отдела сск. географич. общ., 25, № 1 (1894). ⁵ В. Н. Сукачев, Бассейн р. Верхней Ансов, Предварит. отчет по иссл. почв Азиатской России (1913). ⁶ В. Н. Сукачев, И. Поплавская, Изв. импер. Акад. наук, № 17 (1914). ⁷ Н. К. Тихомиов, Тр. Комиссии по изуч. оз. Байкала, 2 (1927). ⁸ Н. К. Тихомиров, Тр. Коссии по изуч. оз. Байкала, 3 (1930).

ГИСТОЛОІ

А. Г. ГРЕТЕН

МОРФОЛОГИЯ ХРОМАТОФИЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В НЕРВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ СИМПАТИЧЕСКИХ ГАНГЛИЕВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 9 III 1959)

Исследование хроматофильного вещества (субстанции Ниссля) в основном по линии его структурного, химического и функциональна анализа преимущественно в нейронах центральной нервной систем межпозвоночных ганглиев. О нормальной морфологии хроматофильнов вещества ганглиев вегетативной нервной системы, и в частности симпических, имеются лишь отдельные указания (1,2,4,5). Своеобразие химиских свойств хроматофильного вещества (4) и нейронального состава за ганглиев (разнообразие клеточных форм, нередкое отсутствие морфолочески выраженного различия между нейритом и дендритами и пр.) по дило нас исследовать его характер и распределение в некоторых симпических ганглиях.

Материалом для исследования послужили верхнешейные и звездча узлы человека в возрасте от 19 до 40 лет (15 случаев). Материал бра от трупов людей, бывших практически здоровыми и погибших от несч ных случаев. Узлы фиксировались в 12% формалине и в 96% спирте. Па финовые срезы окрашивались толуидиновым синим (0,0065%), раствој ным в ацетатном буфере (рН 4,63). Для окраски отростков нейронов ср подкрашивались спиртовым эозином (0,5%), разведенным в 96% спи

Количество хроматофильного вещества в телах нейронов симпатичес ганглиев различно. Среди нейронов прежде всего выделяются пикномс ные формы (по Нисслю), где хроматофильное вещество густо заполняет клеточное тело. Вместе с тем, некоторая часть нейронов в срезе содер: его в незначительном количестве — апикноморфные формы и в единич случаях клетки не содержат хроматофильного вещества. Основная же в са нейронов занимает различное промежуточное положение между эт двумя крайними формами. Форма хроматофильного вещества в телах в ронов, независимо от фиксации материала, различна и может быть свед к трем вариантам: зернистая, сетчатая и глыбчатая, из которых две пер встречаются наиболее часто. Зернистая форма представлена различ величины зернами, которые располагаются или равномерно, или нескол сдвинуты к какой-либо части клетки, обычно к периферии. В сетча форме хроматофильное вещество сосредотачивается в виде мелкой сето или решетки с наибольшим сгущением в местах перекреста ее переклад Стущаясь в центральной части клетки, сеточка часто приобретает мел зернистый характер. Хроматофильное вещество в форме глыбок встреча ся реже. Глыбки мелкие и интенсивно окрашиваются. Помимо э вариантов имеются различного рода смещенные формы, когда сочетак глыбки и зернистость или зернистость и сетчатая форма. Какой-либо 1 ницы в форме хроматофильного вещества в верхнешейном и звездчатом лах отметить не удалось: почти в любом срезе каждого узла встречак все основные формы. В этом наши данные отличаются от таковых Ю. Жаботинского (5). Преобладание той или иной формы зависит, по-видимс

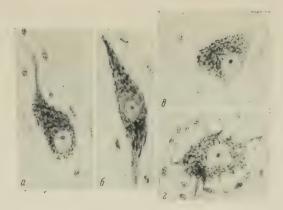


Рис. 1. Хроматофильное вещество в телах и отростках различных нейронов. Об. 60,ок. $7\times$

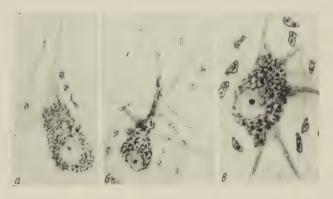


Рис. 2. Различное отношение хроматофильного вещества к начальной части отростков. Об. 60, ок. 7 \times

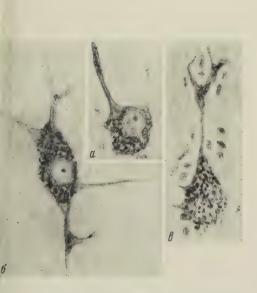


Рис. 3. Хроматофильное вещество в отростках нейронов. Об. 80, ок. 7 \times

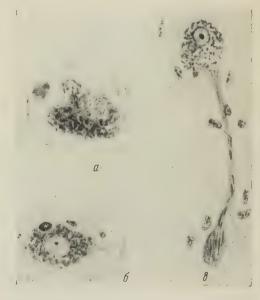
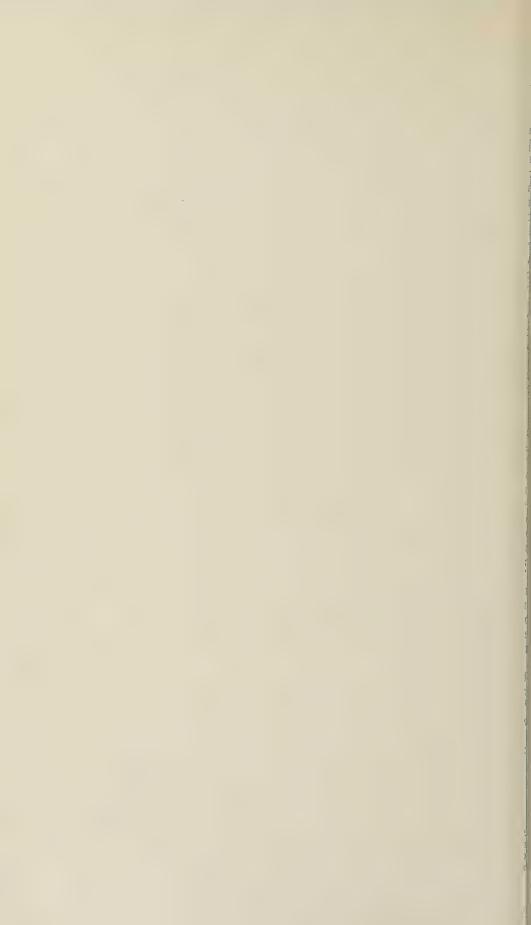


Рис. 4 Хроматофильное вещество в концевых структурах. Об. 60, ок. 7 \times



индивидуальных особенностей лиц, от которых получен материал и, в вестной мере, от способа фиксации: при спиртовой — на первый план

ступает сетчатая форма, при формалиновой — мелкозернистая.

Наличие или отсутствие хроматофильного вещества в конусах отхожния отростков и на их протяжении отличается значительной пестротой ис. 1—3), что обычно не находится в прямой зависимости от формы нейна. Только у нейронов с небольшим числом отростков, среди которых по рфологическим признакам нельзя выделить аксон, хроматофильное вество обычно отсутствует в конусах отхождения (рис. 1в). У других форм иполярных (рис. 1a), биполярных (рис. 1b), корзинчатых (рис. 1b) и т. п. кая-либо закономерность в этом отношении отсутствует. Величина сводного от хроматофильного вещества конуса отхождения отростков варьует у этих клеток в широкой степени и создает у некоторых мультипорных клеток особенно пеструю картину (рис. 2 в). В нейронах, у которых еточное тело непосредственно переходит в широкое основание отростка, оматофильное вещество или не заходит в основание его, или далеко расостраняется по отростку (рис. 2a, δ). Наконец, встречаются варианты, ответствующие классическим описаниям, когда хроматофильное вещество сутствует в конусе отхождения только одного отростка.

Хроматофильное вещество часто располагается в самих отростках, расостраняясь в них на многие десятки микрон в форме зерен или палочек, тянутых по длине отростка, в том числе и в тех, в конусе отхождения корых оно отсутствует (рис. 3a, б), хотя некоторые из них по характеру гвления являются типичными дендритами. Особенно часто оно располается в различного рода расширениях дендритов и в местах их ветвле- 10° (рис. 36, 6). Эти скопления исчезают с истончением отростков и соверенно отсутствуют в их тонких разветвлениях и нервных волокнах. Хротофильное вещество иногда наблюдается в некоторой части концевых делов перицеллюлярных аппаратов, а также окончаний, лежащих в роме узла (рис. 4a, б). Количество и форма его в этих отделах нейрона кже варьирует от небольшого числа зерен (рис. 4a), до значительных скопний в форме мелких глыбок (рис. 4б). Более значительные скопления юматофильного вещества имеются в крупных, булавовидных окончаниях ростков, которые часто встречаются в узлах (рис. 4в). Скопления его в ррме коротких палочек или нитей густо заполняют всю колбу. Хромато-

Таким образом, для симпатических ганглиев является характерным начие хроматофильного вещества почти во всех отделах нейрона — в клечном теле, отростках и иногда в терминальных структурах. Вместе с тем, практерным является высокая вариабильность формы, количества и расределения его в различных отделах нейрона, что в известной мере, также личает эти нейроны от нейронов других отделов нервной системы.

ильное вещество содержится и в терминальных нитях, в которых распопрается на значительном протяжении еще до образования ими окончаний.

В этой связи представляют интерес данные о наличии в симпатических йронах значительного количества гликогена, образующего с хроматомльным веществом особого рода комплексное соединение — симплекс ⁴). Присутствие гликогена в этом соединении изменяет дисперсность и абильность его нуклеинового компонента (³), что, по-видимому, и являет причиной высокой лабильности хроматофильного вещества в симпатиских нейронах.

Саратовский государственный медицинский институт

Поступило 4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R amon y Cajal, Hystologie du systeme nerveux, **2**, Paris, 1911. ² G. Maries co, Rev. neurol., **6**, № 8 (1898). ³ I. St. Przyleski, H. Refelowsku, I. Cinocka, Biochem. Zs., **281**, H. 4—6 (1935). ⁴ А. Л. Шабадаш, Гистохимия глигена нормальной нервной системы, М., 1949, стр. 5. ⁵ Ю. М. Жаботинский, ормальная и патологическая морфология вегетативных ганглиев, М., 1953.

ГЕНЕТИ

3. В. ЛЕБЕДЕВА

ВЛИЯНИЕ ЧУЖЕРОДНОГО ДООПЫЛЕНИЯ НА ИНЦУХТ-ДЕПРЕССИ У КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 13 II 1959)

У кукурузы, как и у всех перекрестников, при принудительном самоого лении резко снижается завязывание семян и жизнеспособность выращим ного из них потомства, т. е. имеет место депрессия самоопыления, или и цухт-депрессия. Известно, что да инцухт-депрессию оказывают влиян различные факторы: условия выращивания исходного растения или, конечном счете, степень дифференциации родительских гамет, температу и влажность воздуха в момент опыления и оплодотворения, возраст зани, количество и качество пыльцы, способ опыления и т. д. (1-4). Крогого, рядом исследователей было доказано, что на процесс оплодотворен при инцухте может оказывать стимулирующее влияние пыльца различнорастений, часто другого вида, не родственного материнскому (5-7).

Физиологический и биохимический анализ пыльцы показал, что о очень богата веществами высокой физиологической активности — витах нами, ферментами, веществами типа ауксинов и т. д. (8). Эти физиолок чески активные вещества также могут оказывать влияние на оплодотворние, причем их действие аналогично действию чужой пыльцы (9 , 10). Е это заставляет предположить, что влияние чужеродной пыльцы обуслодивается, в первую очередь, именно физиологически активными веществам содержание которых в пыльце некоторых растений исключительно велин

Биохимические процессы, происходящие в тканях пестика после пог дания чужеродной пыльцы, могут влиять на весь процесс оплодотворен

и на жизнеспособность потомства.

Настоящая работа посвящена изучению явления депрессии самооп ления у кукурузы при выращивании первого поколения инцухт-потомст

В 1956—1957 гг. была проведена работа по самоопылению кукуру; с добавлением пыльцы растений различных видов. Данные работы части но опубликованы (11). Работа проводилась на сортах Безенчукская 4 Белоярое пшено и межсортовом гибриде ИГАН 1. Для доопыления прим нялась живая свежая пыльца ржи, конопли, тыквы, подсолнечника, і смесь и убитая спиртом пыльца конопли и подсолнечника. Убивала чужеродная пыльца 96% спиртом в течение 12 час. В ряде вариантов пр менялось предварительное опрыскивание рылец кукурузы перед самооп лением (за 12 час. до опыления) водным раствором амида а-нафтилуксу ной кислоты очень слабых концентраций. Чужеродная пыльца наносила одновременно (и в смеси) с собственной пыльцой кукурузы в объемном с ношении 3/4 своей: 1/4 чужой. Вся работа проводилась под пергаментны изоляторами, кроме варианта «свободное опыление». Опытные и контрол ные початки опылялись в одном и том же возрасте, на 3-4 день после поя ления рылец. Каждый вариант по каждому сорту был представлен пять растениями, а контроли — десятью. Всего было опылено 540 початко

Работа проводилась по вариантам, указанным в табл. 1.

После уборки урожая был проведен анализ всех початков. В результате ло установлено, что различные по происхождению сорта по-разному реаруют на самоопыление и на добавление чужеродной пыльцы. Межсорвой гибрид ИГАН 1 гораздо сильнее депрессирует при вынужденном самомылении, чем сорт Безенчукская 41, поэтому участие чужеродной пыльцы и самоопылении гибрида ИГАН 1 гораздо эффективнее, чем у сорта Бенчукская 41. В то время как участие чужеродной пыльцы при самоопынии ИГАН 1 дало прибавку на 100% и более по числу зерен на початок на 180% по весу початка, у Безенчукской 41 прибавка составляла не лее чем 40—50% по числу зерен на початок и 40—60% по весу початка сравнению с чистым самоопылением. У ИГАН 1, как у более гетерозитного, депрессия сильнее, чем у Безенчукской 41.

Опыт показал также, что пыльца различных видов растений по-разному ияет на самоопыление кукурузы. Наиболее эффективной в наших опытах

ла пыльца ржи и подсолнечника.

Интересно, что чужеродное доопыление не всегда благоприятно влияна процесс оплодотворения. В наших опытах наблюдалось такое явлее, когда пыльца растений тех же видов не оказывала положительного ияния в том случае, если она наносилась в сложной смеси: собственная пльца кукурузы — пыльца ржи, конопли, тыквы и подсолнечника, хотя ждый из компонентов этой смеси сам по себе оказывает определенно стилирующее влияние на самооплодотворение кукурузы. Возможно, что которые компоненты пыльцесмеси являются антагонистами; известно, пыльца одного вида может угнетать прорастание и жизнедеятельность пльцевых зерен другого вида, даже если при этом она сама и не прорагает (12).

Как уже было сказано выше, в опыте был ряд вариантов с добавлением пыльце кукурузы убитой спиртом чужеродной пыльцы и водного раствора пида α -нафтилуксусной кислоты в очень слабых концентрациях ($1\cdot 10^{-5}$; $1\cdot 10^{-9}$). Опыт показал, что убитая пыльца конопли и подсолнечка также способствует увеличению завязывания зерна при самоопынии кукурузы, но эффект ее действия значительно ниже, чем живой ревышение над контролем — самоопылением — составляло по сорту гвенчукская 41.9-16%, а по гибриду ИГАН 1.20-50%. Аналогичные иные были получены от предварительного опрыскивания рылец кукузы водным раствором амида α -нафтилуксусной кислоты (в концентрации 10^{-9}).

В 1957 г. из семян, полученных в 1956 г. путем инцухта с чужеродным опылением, было выращено около 2 тыс. растений. Каждая линия была редставлена 10 растениями, в каждом варианте было по 5 линий, т. е. растений. Контроли были представлены также 50 растениями. В опыте аствовали инцухт-потомства сортов Безенчукской 41 и Белоярого цена и межсортового гибрида ИГАН 1. Опыт был поставлен в двух по-

орностях.

Результаты наблюдений за развитием инцухт-линий и анализа структу-

и урожая приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, потомства самоопыленных растений отстают от отомств внутрисортового опыления по ряду показателей: по темпам и ищей мощности развития, по количеству и качеству урожая. Это проявляет в том, что самоопыленные линии в первом же поколении на 5—7 дней линили период вегетации; на 40—50 см ниже потомств внутрисортового ыления по высоте; початки на 2—3 см короче и значительно хуже озерны; зерно имеет пониженную всхожесть (82—86%) и отличается очень абой энергией прорастания (28—37%). Следовательно, уже первое поление инцухт-линий имеет пониженную жизнеспособность и несет всеризнаки депрессии. В отличие от потомств обычного самоопыления, интятелиции, полученные при участии живой чужеродной пыльцы, по своей изнеспособности приближаются к растениям от нормального внутрисор-

Характеристика первого поколения самоопыленных линий кукурузы, доопыленных чужеродной пыльцой. Урсжай 1957 г.

	энергия прораста- иия се- мян, %	, c	28	06	88	30	1	100	97	100	34	0,	75	26				37	49	48	
	всхожесть % ,нкмэс	ò	400	100	97	82	1	100	100	100	85		06	83				80	91	64	
4	иксло зерен в початке	100	13/	255	457	129	-	244	345	342	127	400	195	200				100	170	206	
Copr Mrah	вес початка,),	41,5	57,3	102,0	38,6	1	51,8	57,0	9,99	30,7		7,04	41,3				31,5	35,5	46,0	
Col	длина почат- ка, см		17	16	20	12	1	13	11	13	12	7	14	13				12	13	12	
	высота рас- тений, см	00	100	1,60	222	108	1	156	162	167	104	101	101	142				116	117	138	
	период от всходов до цвете- лыя,	S	90 1	8/.	80	86	1	78	78	80	98	0.4	81	79				98	87	46	
	энергия прораста- пия ссмян, %	CC	00	OS 7	98	37	100	92	06	06	07	ъ С	70	63				34	42	63	ì
	всхожесть	Ć.	00 1	100	06	85	100	100	100	100	87	0.6	06	06				င်္လ	84	06	
ская 41	носло зерен в початке	770	140	3U3 	475	140	280	275	272	292	139	469	701	156				131	159	170	
Сорт Безенчукская	BEC HOUSTKA,	- C	4,17	40,0	82,5	20,3	29,1	40,5	30,7	33,7	20,1	7 96	4,07	25,5				18,9	22,7	26,9	
Copr E	ллина почат- ка, см	0	0 -	1.	16	0	10	11	10	10	0	Ç	7					10	О	11	
	высота рас- тений, см	077	011	108	174	116	147	167	164	172	102	4 2.4	141	135				113	126	132	
	период от всходов до цвсте- ния, дней	C	2 3	53	7.7	80	71	73	74	75	80	r r	(3)	92				79	92	92	
	Названис варианта		Самоопыление	Внутрисортовое опыление	Свободное опыление	Самоопыление + дистиллированная вода	Самоопыление + пыльца ржи	Самоопыление + пыльца конопли	Самоопыление + пыльца тыквы	Самоопыление + пыльца подсолнечника	Самоопыление + пыльца ржи, конопли,	тыквы, подсолнечника	Самоопыление + убитая пыльца конопли	Самоопыление + убитая пыльца подсол-	печника	Самоопыление + амид α-нафтилуксусной	Кислоты	Разведение 1.10-5	Разведение 1.10-7	Разведение 1.10-9	

ового опыления или превосходят их. Длина вегетационного периода, выота растения, их урожай, качество урожая— все эти показатели харакеризуют «доопыленные» инцухт-линии как более жизнеспособные, чем отомства обычного инцухта.

Наши опыты также показали, что участие убитой пыльцы конопли и одсолнечника, или амида α-нафтилуксусной кислоты при самоопылении укурузы также способствует получению более жизнеспособного потомгва, хотя и в меньшей степени, чем участие живой чужеродной пыльцы.

Особое место в опыте занимает вариант с добавлением к пыльце кукуузы сложной смеси из пыльцы ржи, конопли, тыквы и подсолнечника. ак и в год опыления, растения этого варианта мало чем отличались от отомства инцухта, т. е. имели признаки сильной депрессии.

Таким образом, исследование показало следующее:

1. Даже однократное самоопыление кукурузы вызывает сильную деессию.

2. Добавление живой пыльцы ржи, конопли, тыквы и подсолнечника к обственной пыльце в 1,5—2 раза повышает завязывание зерна по сравнению с чистым самоопылением.

Влияние, оказываемое чужеродной пыльцой, не ограничивается увеичением завязывания зерна в год опыления, а проявляется и в потомстве. То своей жизнеспособности и мощности развития первое поколение таких цоопыленных» инцухт-линий приближается к растениям от нормального нутрисортового опыления, а иногда и превосходит их.

4. Потомства растений, получивших в год опыления убитую чужеродую пыльцу или обработанных раствором амида α-нафтилуксусной кислоты, акже имеют повышенную жизнеспособность по сравнению с обычными нцухт-потомствами, однако значительно меньшую, чем потомства растеий, доопыленных живой чужеродной пыльцой.

5. Все «доопыленные» линии отличались значительно большей выров-

от выровненные выровненные выровненностью, чем обычные инцухт-линии.

Работа проведена под руководством акад. ВАСХНИЛ И. Е. Глущенко.

Институт генетики Академии наук ССС₁) Поступило 12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И.В.Мичурин, Соч., 1, 1939. ² Т.Д.Лысенко, Агробиология, 1948. Т.Д.Лысенко, Докл. ВАСХНИЛ, № 9 (1952). ⁴ И.Е.Глущенко, Іровизация, № 4 (1937). ⁵ Г.А.Бабаджанян, Автореферат диссертации, 952. ⁶ И.М.Поляков, П.В.Михайлова, Изв. АН СССР, № 1 (1950). А.Е.Коварский, Е.М.Гуляева, Сборн. работ по изучению кукурузыв Колдавии, М., 1955. ⁸ Е.А.Бритиков, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1952). Л.Г.Арутюнова, Агробиология, № 3 (1952). ¹⁰ Е.А.Бритиков, ДАН, 78, 5 (1951). ¹¹ З.В.Лебедева, ДАН, 122, № 3 (1958). ¹² И.Н.Голубинский, кгробиология, № 3 (1946).

МИКРОБИОЛОГИ

Э. А. ПЕТРОВА

источники азотного питания для серных ПУРПУРНЫХ БАКТЕРИЙ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 13 III 1959)

Обычно в качестве источника азота для серных пурпурных бактерий г пользуют NH₄Cl. Гитцен (²) указывал, что Thiorhodaceae могут усваива нитраты. Для ряда фотосинтезирующих бактерий установлена способнос ассимилировать молекулярный азот ((1, 3, 5, 6) и др.). В вопросе об азотн обмене внимание исследователей концентрировалось преимущественно изучении фиксации молекулярного азота. Специальных исследований, 1 были бы сравнены различные источники азотного питания для фотосин

Таблица 1 Развитие Chr. minus на средах с различными источниками азота

Источник азота	Число кле- ток на сре- де с суль- фидом, млн/мл	Число клеток на среде с сульфидом +0,15% фумаровой кислоты, млн/мл
Контр. — без азота NaNO ₃ KNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ NaNO ₂ * KNO ₂ * KNO ₂ * NH ₄ NO ₃ NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ HPO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ Мочевина Гидролизат казеина Пептон Дрожжевой автолизат	70 72 72 72 68 — 80 74 74 76 80 88 92	140 130 128 100 — 390 390 372 374 390 197 269

^{*} Ядовит.

зирующих бактерий, в литерату не имеется. Не изучено также о ношение Thiorhodaceae к амин кислотам. Этим вопросам и посы

щена настоящая работа.

Чистая культура серных пу бактерий Chromatii Winogr. была minus выделе нами из ила реки Москвы. Д. культивирования использовала модифицированн среда ван Ниля (⁷): K₂ HPO₄ 0,1 (MgCl₂ 0,02%, NaCl 0,2%, Na₂S0.14 NaHCO₃ 0,5%, микроэлементы по Ларсен (4), вода — дистиллит ванная. Разные азотсодержащ соединения добавлялись в так количестве, чтобы в среде бы 13 мг азота в 100 мл (т. е. столы сколько его содержится в 0,05 NH₄Cl). Из минеральных источь ков азота были взяты аммонийн соли, мочевина, нитраты и нитр ты, из сложных органических исто ников азота — дрожжевой автол зат, пептон, гидролизат казеина

различные аминокислоты. Инокулятом служила 7—9-дневная культу 2-го пассажа на среде без азота в количестве 1 об. %. Интенсивность ра вития определялась нефелометрически на 11 день культивирования

Опыты с продуванием молекулярного азота и последующим опреде. нием азота клеток по микрометоду Кьельдаля показали, что культура Сһ matium minus способна фиксировать молекулярный азот. Минерал ный азот, вносимый в виде следов с реактивами, и молекулярный азс растворенный в среде, были достаточными, чтобы обеспечить развитие ба

1100

рий на среде с 0,1% сульфида натрия. Бактерии оказались способными рактически бесконечно (мы прекратили пересевы на 17-м пассаже) развинься на этой «безазотистой» среде. При добавлении к ней различных азонстых соединений развитие бактерий всюду было практически одинаковым не отличалось от контрольного на среде «без азота», за исключением нитрирв, оказавшихся ядовитыми.

Разрыв в росте на контроле «без азота» и в опытных вариантах удалось олучить, добавляя к сфере с сульфидом некоторые органические кислоты, оторые интенсифицировали углеродный обмен и тем самым оставляли азот актором, ограничивающим развитие. В табл. 1 приведены результаты тасого опыта на обычной среде, к которой добавлены 0,15% фумаровой кислоы и различные источники азота. Из данных табл. 1 четко видно, что на миеральной среде развитие на всех источниках азота приблизительно одинатовое*, в опытах же с добавкой к такой среде фумаровой кислоты развитие а нитратах не превышает контрольного на среде «без азота», тогда как на ммонийных солях и мочевине количество клеток почти в 3 раза выше. Из пожных органических источников азота лучшим оказался дрожжевой аволизат; ниже был прирост клеток на пептоне и совсем незначительным — на идролизате казеина. Это последнее наводило на мысль, что аминокислоты ряд ли могут использоваться в заметных количествах серными пурпурными актериями.

При попытке выяснить, могут ли аминокислоты быть источниками азоа для Thiorhodaceae, оказалось, что из 18 испытанных аминокислот 15 эксичны для данного организма. Только L-аспарагин, L-глютаминовая ислота и L-аргинин в концентрациях 0,1-0,15% не задерживали развичя бактерий. Но количество клеток на этих нетоксичных аминокислотах

е было выше, чем в контроле «без азота».

Таблица 2 Влияние аминокислот на развитие серных пурпурных бактерий— число клеток в миллионах на миллилитр

	Концентрация аминокислот											
Аминокислоты	0,001%	0,005%	0,01%	0,	03%	0,	05%	0,	1%			
ликокол	83	43	15	нет	разв.	нет	разв.	нет	разв.			
)L-аланин	80	38	31	33	22	29	27	29	22			
)L-фенилаланин	80	51	33	33	39	27	39	22	39			
)L-валин	83	76	39	27	27	39	35	39	27			
)L-серин	82	63	49	. 22	33	22	39	39	39			
-цистеин	82	81	66		52	39	29	39	29			
-цистин	79	80	65		54	39	39	29	39			
<i>L</i> -метионин		не	определял	ись		39	29	79	39			
DL-лейцин			определял	ИСЬ		31	מ בי זי	'n	, n			
-тирозин	80	80	55	ì	41	1	35		20			
<i>L</i> -орнитин	78	63	52		49	}	44		20			
-лизин	78	80	82		78		64		42			
-триптофан	80	81	89		89	}	78		56			
-гистидин	79	73	72		80		79		31			
L-аспарагиновая кислота	81	81	79		98		81		63			
-аргини́н	80	79	82		82	}	79		30			
-глютаминовая кислота	80	81	79		81		82		83			
-аспарагин	79	82	84		80		81		80			
ез внесения аминокислоты	80	80	80		80		80	[8	80			

Представлялось интересным выяснить степень токсичности аминокислот. Различные количества их добавлялись к обычной среде с сульфидом и IH 4Cl. Фумаровая кислота не вносилась. Результаты сведены в табл. 2.

^{*} Несколько лучшее развитие в присутствии сложных органических источников азота бъясняется тем, что эти вещества, особенно дрожжевой автолизат, могут частично испольоваться в углеродном обмене.

Как видно из табл. 2, аминокислоты различны по своей способности то мозить развитие. Некоторые из них токсичны уже при концентрация 0.005-0.01%, большинство задерживают рост при 0.03-0.1% их в сред Наиболее токсичны гликокол, DL-аланин, DL-фенилаланин, DL-валин DL-серин. Среди тормозящих развитие аминокислот — не только рацем ты, но и природные, L-изомеры (L-цистин, L-цистеин, L-тирозин и др.).

Следует отметить, что токсичность, видимо, связана именно с наличиє аминогруппы, так как соответствующие аминокислотам органические к слоты зачастую не только не задерживают развития, но и используются

культурой, что следует из табл. 3.

Таблица 3

Развитие Chr. minus на средах с аминокислотами или органическими кислотами

Среда	Формула соединения, добавляе- мого к среде с сульфидом	Число бакт клеток, млн/мл
Контроль — среда с сульфидом (с. с.) С. с.+0,1% гликокола С. с.+0,1% уксусной кислоты С. с.+0,1% аланина С. с.+0,1% пропионовой кислоты С. с.+0,1% валина С. с.+0,1% изовалериановой кислоты	CH ₂ (NH ₂) COOH CH ₃ COOH CH ₃ CH (NH ₂) COOH CH ₃ CH ₂ COOH (CH ₃) ₂ CHCH(NH ₂)COOH (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CCOH	68 нет разви 102 нет разв. 125 нет разв. 68

Таким образом, из проделанной работы следует, что для серных пурпуных бактерий Chr. minus лучшими источниками азота являются аммонийны соли и мочевина; культура способна фиксировать небольшие количести молекулярного азота, но не использует нитраты и аминокислоты; большиз ство аминокислот токсичны для данного организма.

Выражаю глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову за ру

ководство настоящей работой.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Gest, M. D. Kamen, J. Bacteriol., 58, 239 (1949). ² J. Gictzen, Zt Bakteriol., Abt. II, 83, 183 (1931). ³ M. D. Kamen, H. Gest, Science, 10560 (1949). ⁴ H. Larsen, J. Bacteriol., 64, 187 (1952). ⁵ E. S. Lindstron, R. H. Burris, P. W. Wilson, J. Bacteriol., 58, 313 (1949). ⁶ E. S. Lindstron, K. S. Tove, P. W. Wilson, Science, 112, 197 (1950). ⁷ C. B. van Niel, Arcf. Microbiol., 3, 1 (1931).

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 126, № 5

МИКРОБИОЛОГИЯ

В. А. СЕВЕРИНА, С. В. ГОРСКАЯ и И. В. ГРАЧЕВА ВЛИЯНИЕ АМИДОВ НА БИОСИНТЕЗ СТРЕПТОМИЦИНА

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 19 III 1959)

Предыдущие исследования по вопросу о механизме биосинтеза стрепмицина показали, что ряд аминокислот, как-то: глицин, α-аланин, валин, гинин, гистидин, лизин, изолейцин и фенилаланин, стимулируют обравание стрептомицина как при обычной ферментации актиномицета на остой синтетической среде, так и в условиях острых опытов с выращеным мицелием. Другие аминокислоты: серин, треонин, аспарагиновая слота, глютаминовая кислота, метионин и лейцин — подобного влиятие оказывают. Цистин и триптофан действуют угнетающе на образоние стрептомицина.

Исследования превращений большинства аминокислот, стимулирую-их биосинтез антибиотика, показали, что к 40—48 час. роста и развития

ганизма наблюдается исчезновение из культуральной жидкости, котое сопровождается образованием амнака в результате дезаминирования α-аминогруппе; аргинин, кроме то, служит источником аммиака в сидаргиназной и уреазной активности тиномицета.

Целью настоящего исследования злялось изучение влияния некотомих амидов на биосинтез стрептомина. Как известно, в составе молемы стрептомицина, и именно в рептобиозаминовой части ее, содерится метилглюкозамин. В литератучимеются указания на роль глютачина в синтезе глюкозамина; по даным авторов (1-3), в клетках животнорых микроорганизмов участие глюгрых микроорганизмов участие глюгрых микроорганизмов участие глюгом

Таблица 1

Максимальное содержание стрептомицина в культуральной жидкости в присутствии аспарагина при обычной ферментации

30	Колич. стр на, м	ептомици- г/мл	уля- %						
№ опыта	контроль	аспарагин	Стимуля- ция, %						
1 2 3 4 5 6 7	1180 1264 2000 2150 1750 950 777	1733 1585 3135 3355 2300 1415 1072	50 25 56 56 30 49 38						
Среднее	1442	2085	45						

мина в образовании глюкозамина осуществляется путем реакции переинирования, в которой глютамин является донатором аминогруппы. читывая важное значение глюкозамина для построения молекулы стрепмицина, возникла мысль о целесообразности исследования данного проесса у актиномицета продуцента стрептомицина. Первоначально были роведены опыты с аспарагином.

Для работы использовался штамм ЛС-1. Грибок выращивался методом пубинного культивирования на простой синтетической среде, где единвенным источником азота являлся сернокислый аммоний (4). Прежде сего было испытано влияние аспарагина на образование стрептомицина ри обычной ферментации. В опытные пробы вводился аспарагин перед повом в концентрации 0,01 *М*. Контролем служила культура, не содержаная амида.

Как видно из табл. 1, в присутствии аспарагина наблюдалось повыение активности культуральной жидкости по сравнению с контролем. опрос о том, является ли это действие специфическим или оно обусловлено

Продуктивность мицелия в присутствии аспарагина в острых опытах при различной длительности ферментации

	Продукт	чвность мицел	ия, μг/мг сух.	, вещества	Стимуляция,
	024 час.	24—48 час.	48—72 час.	0—72 час.	%
Контроль Аспарагин	15 29	22 31	11 17	48 77	60

большим накоплением биомассы в присутствии аспарагина, мог быть шен при расчете продуктивности мицелия, т. е. определения количес

Таблица

Количество стрептомицина в культуральной жидкости в острых опытах с глюко и без глюкозы

Колич. стрептоми- цина, µг/мг		Стимуляция,	1	Колич. ст	Стимуляц		
№ опыта	№ опыта контроль аспарагин		0/0	№ опыта	контроль	аспарагин	%
	Сгл	іюкозой			Без 1	глюкозы	
1 2 3 4 5	753 372 780 751 369	1066 600 1110 1110 715	42 61 42 47 93	1 2 3 4 5	585 345 440 582 340	466 208 340 322 180	

единиц стрептомицина, образуемых 1 мг мицелия за единицу времи (24 часа). Опыты показали, что мицелий при наличии аспарагина образ

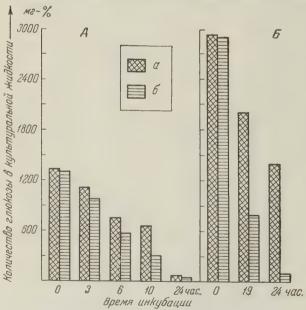


Рис. 1. Потребление глюкозы в присутствии аспарагина (б). a — контроль

антибиотика больше, в контроле, на 25-40%

Для более достоверни суждения о действии ас рагина на процесс синт, стрептомицина, а не . рост мицелия, была ставлена серия опытов, свежевыращенным, OT ленным от культуралы жидкости и отмытым ми. лием; этих VCЛОВИ В фаза стрептомицинообра вания была в значите, ной степени отделена фазы роста мицелия.

Из полученных данн (табл. 2), представляющ средние величины из . опытов, видно, что в п сутствии аспарагина в ловиях острых опытов в стрептомицина 60% выше, чем в конт

ле.

Полученное закономерное увеличение выходов стрептомицина в п сутствии аспарагина свидетельствовало о влиянии его на синтез стреп мицина и участии в этом процессе. 1104

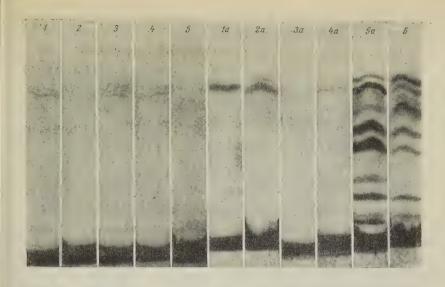


Рис. 2. Хроматограммы культуральной жидкости контрольной и опытной проб. 1-5- контроль в различные часы инкубации (0; 3; 6; 10 и 24 часа, соответственно); 1а-5а — опытная проба при том же, соответственно, времени инкубации; 6 — свидетели аминокислот в следующем порядке, снизу вверх: изолейцин + лейцин, фенилаланин, валин + метионин, α -аланин, глютаминовая кислота + треонин, глицин + аспарагиновая кислота + серин, гистидин ++ аргинин, лизин

Если, согласно высказанному предположению, аспарагин причастен к разованию глюкозамина, то в отсутствие глюкозы должно образовы-

ться меньше стрептомицина, чем при начии последней в среде. Опыты проводись со свежевыращенным мицелием с довлением глюкозы и без нее.

Результаты исследований показали, что опытах с аспарагином в присутствии юкозы стрептомицина образуется значильно больше, чем в ее отсутствие абл. 3).

В целях дальнейшего выяснения мехазма стимулирующего влияния аспарана на биосинтез стрептомицина необхомо было проверить, имеет ли место в азанных выше условиях более интенсиве потребление глюкозы по сравнению с

1 на рис. 1a, из которого отчетливо вид-, что в присутствии аспарагина убыль юкозы больше убыли ее в контроле; нако к 24 час. инкубации практически е добавленное количество глюкозы исльзовано и в контрольной пробе. Чтобы зче выявить различие в скорости потребния глюкозы в контрольной и опытной обах, целесообразно было увеличить ее нцентрацию. На рис. 1 б воспроизведен

ин из таких опытов. Таким образом, жно было считать доказанным, что парагин обусловливает более интенсивное потребление глюкозы.

Одновременно с этим были получены ориентировочные данные при оматографическом анализе культуральной жидкости контрольной и опыт-

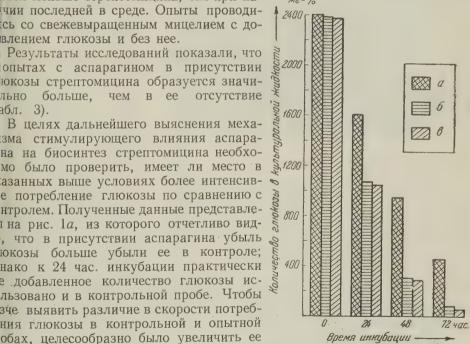


Рис. 3. Потребление глюкозы в присутствии аспарагина (б) и глютамина(e). a — контроль

1105

ной проб. Как видно из рис. 2, I-5, за весь период инкубации практичен не обнаружено пятен каких-либо аминокислот; хроматограммы опыт проб (в присутствии аспарагина) демонстрируют отчетливое пятно в

Таблица 4
Продуктивность мицелия в присутствии аспарагина и глютамина при различной длительности ферментации

	Стимуляция,					
	0—24 час.	24—48 час.	48—72 час.	0—72 час.	%	
Контроль Аспарагин Глютамин	20 29 21	31 49 60	46 44 40	97 122 121	— 26 26	

ходной пробе (1a), соответствующее добавленному аспарагину; постепенисчезновение полосы амида указывает на использование данного субстро

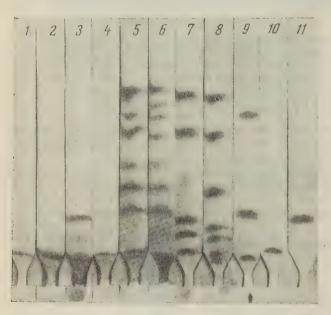


Рис. 4. Хроматограммы контрольной и опытной проб. 1-3 — исходные пробы (1- контроль, 2- аспарагин, 3- глютамин); 4-6-44 часа инкубации (4- контроль, 5- аспарагин, 6- глютамин); 7-11- свидетели аминокислот (каждый раз в порядке снизу вверх): 7- аргинин, серин, глютаминовая кислота, валин и лейцин, 8- орнитин, гистидин, аспарагиновая кислота, глицин, α -аланин, метионин, изолейцин; 9- лизин, треонин, фенилаланин; 10- аспарагин; 11- глютамин

грибком. Одновреме с этим обращает на свимание появление опытной пробе к 24 инкубации мицелия целой гаммы полос, ответствующих раминокислот. Эти дные были получены 5—6 аналогичных отах.

Дальнейшей зада было испытать влия? другого амида — глю мина — на указанг выше процессы. постановке острых ог тов со свежевыращ ным мицелием в тех условиях в присутсть глютамина были по. чены аналогичные зультаты. Эти данн представлены в табл и на рис. 3 и 4.

Установленное с мулирующее влияние парагина и глютами на образование стреп мицина, более интенсионое потребление п

этом глюкозы и своеобразное использование этих амидов грибком узывают на существенное значение их в биосинтезе стрептомицина и да основание для дальнейшего выяснения механизма их участия в построен молекулы антибиотика.

Всесоюзный научно-исследовательский институт антибиотиков

Поступило 10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[†] L. F. Leloir, C. E. Cardini, Biochim. et Biophys. Acta, 12, 15 (195

² D. A. Lowther, H. I. Rogers, Biochem. J., 62, 304 (1956).

³ B. M. Poge

R. M. Gryder, J. Biol. Chem., 228, 701 (1957.

⁴ B. A. Северина, С. В. Гоская, Антибиотики, 2, 26 (1957).

МИКРОБИОЛОГИЯ

м. д. чумак

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОТРЕБЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ БАРОТОЛЕРАНТНЫМИ БАКТЕРИЯМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 11 III 1959)

Исследования, касающиеся влияния высоких давлений на биологичене процессы, затрагивают довольно широкий круг вопросов. Большая сть этих работ достаточно полно представлена в обзоре Бриджмена (1). сколько позже Цобеллом с сотр. (2-4) опубликованы данные по влиянию соких давлений на рост, жизнеспособность и морфологию морских и

чвенных бактерий.

Значительный интерес вызывают работы по влиянию высоких давлений на рментативную деятельность бактерий. Опубликованные, в доступной нам тературе, работы по влиянию гидростатического давления на ферментавную систему бактерий $(^{5-8})$ имеют, однако, ту особенность, что клетки ктерий выращивались на агаре или жидкой среде, отмывались и затем двергались кратковременному воздействию различных давлений в притствии того или иного испытуемого вещества. Между тем, можно предложить, что высокие давления способны вызывать специфические измения в жизнедеятельности бактерий в процессе роста.

В настоящей работе изучалось влияние высокого давления на процесс воения углеводов растущими клетками, так называемых, баротолерантх бактерий, т. е. способных размножаться под давлением в несколько атмосфер.

В качестве объекта была взята неспороносная палочка (штамм № 187), деленная из ила Тихого океана (9). По данным авторов, бактерии этого амма обладают способностью развиваться при давлении 550 атм. По шим наблюдениям, эта бактерия хорошо размножается также и при нортьном давлении, и в средах, содержащих в качестве источников углерода окозу, сахарозу, арабинозу, лактозу, мальтозу, декстрин и маннит,

азует значительное количество кислот и газа.

Для опытов по определению влияния давления на усвоение углеводов ла взята глюкоза, на которой наблюдалось особенно бурное развитие терий. Опыты проводились в стеклянных баллонах цилиндрической мы емкостью 5—30 мл; на верхнюю, суженную, часть баллона надевалрезиновый наконечник, через который гидростатическое давление пере-алось внутрь баллона. После заполнения баллонов питательной средой окозы 10 г, пептона 1,5 г, $\mathrm{K_2HPO_4}$ 0,2 г, морской воды 250 мл, водоводной воды 750 мл, рН после стерилизации 7,2) верхняя часть резиой трубки закрывалась стеклянной пробкой таким образом, чтобы в лоне не оставалось пузырьков воздуха. Контрольная часть баллонов валась при атмосферном давлении, остальные баллоны опускались в олненную водой стальную бомбу. Отверстие бомбы закрывалось резиой прокладкой, на которую устанавливался стержень гидравлического сса (10). Для поддержания постоянной температуры бомба находилась в ере, через которую в течение опыта проходила вода с температурой

27—28°. При этой температуре содержались также контрольные баллон Посев производился 24—48-часовой культурой, выращенной на МП Бактериальные клетки штамма № 187 при выращивании в обычных усливиях представляют собой короткие палочки 3,0—4,1 µ длиною и 0,5—0,7

в диаметре.

Под влиянием давления 550—750 атм. клетки бактерий растут не деля, и образуют длинные нити. достигающие 200—300 µ длины. Диаметр клется выросших под давлением, не претерпевает заметных изменений. Учет количества бактериальных клеток, выросших в условиях высокого давления производился измерением их длины с помощью объектив-микрометра делением полученной величины на среднюю длину бактериальной клети этого же возраста, выросшей при атмосферном давлении. Наряду с методо прямого счета, количество бактерий определялось по мутности суспензив фотоэлектроколориметре.

Влияние высокого давления на использование глюкозы баротолерантными бактериям

Таблица 1

7a	Ме опыта Продолжи- тельность опытов в час. атм. тельность опытов в час.		Число н млн. в	клеток, з 1 мл*	Количество зов. глюко	о исполь- озы, мг-%;	Количество глюкозы, м кле	
			а	6	a	6	а	6
1 2	72	750	200 420	30 20	209 325	61 53	1,0	2,0
	Сре	еднее	310	25	267	54,3	0,88	2,2 ,
1 2 3 4	72	550	387 347 237 345	31 66 50,8 54	208 290 209 335	50 85 100 103	0,53 0,83 0,88 0,97	1,6 1,3 1,9 1,9
	Сре	еднее	329	50,5	260,5	84,5	0,8	1,7
1** 2** 3** 4**	48	550	334 401 350 580	80 52 46 82	623 722 592 687	117 136 164 249	1,8 1,8 1,7 1,2	1,7 2,6 3,5 3,6
	Срє	еднее	416	65	656	166,5	1,6	2,8

Примечание. a — атмосферное давление, δ — высокое давление.

** К среде добавлен мел.

В условиях нормального атмосферного давления в баллонах с исходно концентрацией клеток в 1—2 млн. на 1 мл среды через 12—24 часа наступа

интенсивное помутнение и образование пузырьков газа.

В баллонах под давлением 550 ат. и выше жидкость остается прозрачно а на дне накапливается лишь небольшой осадок. Образования газа в кул гуральной жидкости, находившейся под давлением, не наблюдается дах при перенесении культуры в условия нормального давления. Отсутств газа указывает на какие-то изменения в углеводном обмене бактерий, во никающие под влиянием высокого давления.

Развиваясь в условиях высокого давления, бактериальные клетки потреляют глюкозы значительно больше, чем при нормальном давлении.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что при нормальном да лении бактерии, количество которых через 72 часа составляет в среднем 310 329 млн. на 1 мл, потребляют 267—260,5 мг глюкозы.

При усреднении среды мелом использование глюкозы увеличивает в среднем до 656 мг глюкозы. Таким образом, при атмосферном давлени 1108.

^{*} Исходное количество клеток в 1 мл составляло 1 млн.

млн. клеток в среде без мела использует в среднем 0,8—0,88 мг глюкозы,

при добавлении мела 1,6 мг.

В опытах с давлением 550 атм. 1 млн. клеток расходует в среднем 1,7 мг кокозы. С усреднением среды потребление возрастает до 2,8 мг на 1 млн. веток. Особенно заметна разница при наиболее высоком давлении (750 атм.),

ве 1 млн. клеток в среде без мела использует 2,2 мг глюкозы.

Таким образом, культура баротолерантных бактерий, развивающаяся од давлением, использует глюкозы почти в два раза больше, чем при атможерном давлении. Изменение рН показывает, что разница в подкислении дльтуральной жидкости в обоих случаях невелика. При нормальном давлели рН к концу опыта снижается с7,2 (исходное значение) до 4,5—5,0; в срепод давлением величина рН находится в этих же пределах (4,0—4,5).

В опытных баллонах под давлением, в отличие от контгольных, не наблючется выделения углекислоты. По-видимому, в условиях высокого давлечя бактерии для получения необходимой им энергии при неполном окислечи глюкозы вынуждены «перерабатывать» ее в больших количествах, чем ри обычном атмосферном давлении, где глюкоза окисляется до CO₂.

В заключение приношу свою искреннюю благодарность проф. А. Е. Крис-

за ценные указания в работе.

Поступило 3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. W. Bridgman, Rev. of Mod. Phys., 18, № 1 (1946). ² C. E. Zobell, H. Johnson, J. Bacteriol., 57, 2, 178 (1949). ³ C. E. Zobell, C. H. Oppeneimer, J. Bacteriol., 60, 771 (1950). ⁴ C. H. Oppenheimer, C. E. Zobell, Marine Res., 11, 10 (1952). ⁵ P. Vignais, F. Vegnais, Ann. Inst. Pasteur, 3, 386 (1954). ⁶ R. J. Morita, C. E. Zobell, J. Bacteriol., 71, 6, 668 956). ⁷ R. J. Morita, J. Bacteriol., 74, 2, 231 (1957). ⁸ R. J. Morita, J. acteriol., 74, 2, 251 (1957). ⁹ A. E. Крисс, В. И. Бирюзова, С. С. Абызов, 38. АН СССР, 6, 677 (1958). ¹⁰ C. E. Бресслер, М. Гликина, Биохимия, 12, 19 (1947).

В. Д. ГЛЕЗЕР

КОЛБОЧКОВАЯ АДАПТАЦИЯ КАК НЕРВНЫЙ ПРОЦЕСС

(Представлено академиком К. М. Быковым 25 II 1959)

В последнее время появились работы, указывающие на значение нерв системы для темновой адаптации. Была выдвинута гипотеза, согласно корой адаптационное увеличение световой чувствительности связано с расрением зоны пространственной суммации в сетчатке (1-3). Эксперимента ная проверка этой гипотезы показала существенные изменения простратенной суммации в колбочковой части кривой темновой адаптаци В то же время палочковые изменения пространственной суммации очневелики (4).

Некоторые авторы считают возможным отождествлять зону суммано рецептивным полем, выявляемым в электрофизиологических опытах в пользу этого свидетельствует, в частности, совпадение зоны пространавенной суммации с величиной разветвлений большой ганглиозной клет Определения зоны суммации в условиях полной темновой адаптации периферии сетчатки (от 3 до 40°) дают величину порядка 1°(6). Есть основания считать, что эта зона действительно соответствует палочково

рецептивному полю.

Как известно, фовеальные колбочки имеют изолированные нервные пу Однако богатство горизонтальных нервных связей заставляет думать возможности кооперации колбочек в поля, аналогичные палочкови Существование нервных перестроек, меняющих размер колбочкового рептивного поля, позволило бы объяснить изменения фовеальной световой ч ствительности и остроты зрения в различных условиях адаптации. С эточки зрения увеличение световой чувствительности в процессе темног адаптации должно быть связано с увеличением рецептивного поля, т. с увеличением числа колбочек, конвергирующих к общему нервному пу В настоящей работе даны экспериментальные доказательства в пользу этипотезы.

В начале исследования были определены величины фовеальных колб ковых рецептивных полей в условиях полной темновой адаптации (пог 30-минутного пребывания в темноте) у 12 испытуемых. Измерения произ дились с помощью адаптометра АДМ. Световыми стимулами служили круглых тест-объектов, имевших диаметр от 1 до 25 угловых минут. Г предъявлении стимула в центре фовеа испытуемый фиксировал центр кврата, образованного 4 красными точками на пороге видимости, в остальн случаях применялась одна красная точка.

Световые раздражители предъявлялись бинокулярно, без искусствоного зрачка. В контрольных исследованиях с помощью искусственных эрков, белых фиксационных точек и очковых стекол было показано, что серическая и хроматическая аберрации, а также ночная миопия не влия на определение рецептивного поля. Порядок предъявления тест-объект

различной величины также не имел значения.

В каждом исследовании производилось 3-кратное измерение порога д тест-объекта данной величины. В обработку принимались те последь исследований, в которых были получены устойчивые результаты.

На рис. 1 приведен типичный график, полученный при определении велины рецептивного поля. Зависимость между пороговой яркостью объекта го площадью можно выразить соотношением $IS^n = \text{const}$, где n— мера вной интеграции в сетчатке (7). Рецептивное поле определяется как зона пной пространственной суммации, где коэффициент суммации n=1.

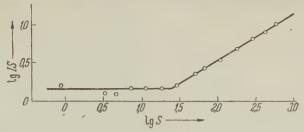


Рис. 1. Определение величины рецептивного поля в центре фовеа. Испытуемый В. Г. I — пороговая яркость в асб., S — площадь светового стимула в квадратных угловых минутах

редняя величина рецептивного поля в центре фовеа у 12 испытуемых казалась равной 5.4' при $\sigma = \pm 0.71'$. Неполная суммация вне рецептивого поля есть следствие уже не суммационных, а вероятностных процесов (8). Можно показать, что вне рецептивного поля величина n не должна

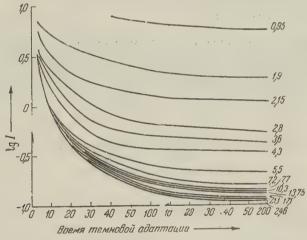


Рис. 2. Кривые темновой адаптации в фовеа (20' от центра) для световых стимулов разной величины. Испытуемый В. Г. Цифры у кривых показывают диаметр тест-объекта в угловых минутах

ревысить 0,5. Действительная средняя величина коэффициента суммации этом случае оказалась равной 0,25, $\sigma = \pm 0,15$.

По выявлении статических характеристик колбочковых рецептивных полей можно было перейти к изучению их роли в процессе темновой адап-

ации.

Исследование было проведено на 2 испытуемых. Применялись монокулярное наблюдение (правый глаз) и искусственный зрачок диаметром 3 мм. После предварительной 10-минутной темновой адаптации испытуемый в течение 1 мин. фиксировал центр круглого поля диаметром 1,5° и яркостью 000 асб. По выключении поля снималась в течение 2 мин. кривая темновой даптации при предъявлении одного из тест-объектов. Эта процедура повторялась в каждом исследовании 14 раз для всех тест-объектов. Особое внима-

ние обращалось на получение отсчетов в первые 3 сек. исследования. каждом испытуемом было проведено по 8 исследований, из которых в обрботку принимались 5 последних.

Полученные кривые темновой адаптации приведены на рис. 2. По эт кривым можно рассчитать величины рецептивных полей в каждый данн момент адаптационного процесса. Как видно из рис. 3, рецептивное по

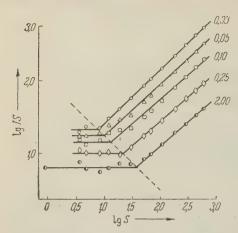


Рис. 3. Изменения рецептивного поля в ходе темновой адаптации. Испытуемый В. Г. Цифры у кривых показывают время адаптации в секундах

закономерно увеличивается по метемновой адаптации, что подтверждет нашу исходную гипотезу.

Рассмотрение рис. 3 позволяет слать еще один важный вывод: провведение пороговой энергии (IS) площадь рецептивного поля (σ) каждый данный момент адаптац является постоянной величиной

$$IS\sigma = \text{const.}$$

Таким образом пороговое чис квантов (m), падающих в предел рецептивного поля и необходим для возникновения порогового си нала, обратно пропорционально чис рецепторов (N), составляющих по в данный момент

mN = const.

Эта же зависимость могла быть обнаружена при измерении характерстик колбочковых полей на краю фовеа в условиях темновой адаптаци Значительное увеличение диаметра рецептивного поля (вдвое) наблюдало у 2 испытуемых из шести, на которых были проведены подобные исследония (см. табл. 1).

Таблица

Характеристики фовеальных колбочковых рецептивных полей в зависимости от удаления от центра

	1	1	1	1		
Удаление от центра	0.	0°25′	Удаление от центра	0.0	0•2	
Испытуемый Л. И.	Испытуемый А . Л.					
Диаметр рецептивного поля в угл. мин. lg <i>IS</i> в абс. мин ² lg σ в мин ² lg <i>IS</i> σ	5,2 1,56 1,32 0,88	8,8 1,08 1,78 0,86	Диаметр рецептивного по- ля в угл. мин. lg IS в асб.мин ² lg σ в мин ² lg IS σ	5,2 1,56 1,34 0,90	9,	

Таким образом, вероятность такого сложного события, как порого возбуждение ганглиозной клетки, определяется числом квантов, падающ в рецептивном поле, и числом нервных элементов, конвергирующих в д ный момент времени на ганглиозную клетку. (Мы ведем рассуждение п менительно к ганглиозной клетке, однако не исключена возможность, конечным нервным путем колбачкового поля является более центральн неврон.) Сейчас трудно судить, какой механизм может лежать в осн наблюдавшейся зависимости. Можно сделать следующее предположен Если фоторецепторы обладают способностью генерировать спонтанные пульсы (9), то увеличение числа рецепторов, сходящихся к выходной кл ке, должно приводить к накапливанию в ней подпорогового возбуждет 1412

увеличению возбудимости поля в целом. Можно предположить также, что ределенную роль в этом явлении играют спонтанные движения глаз.

Постоянство произведения порогового числа падающих квантов на плодь рецептивного поля свидетельствует, что в условиях данного эксперинта изменения фовеальной световой чувствительности в прослеженном апазоне могут быть полностью объяснены перестройками нервной струк-

ры.

Обработка литературных данных (10-11) позволяет заключить, что нервне перестройки являются определяющими для контрастной световой чуввительности при изменениях яркости фона от 0,1 до 100 асб., т. е. как раз той области дневного зрения, где острота зрения зависит от яркости фонали факты хорошо гармонируют с представлениями об обмене световой чуввительности на остроту зрения. При дальнейшем увеличении яркости она рецептивное поле уже не уменьшается, так как оно сужено, по-видирму, до одной колбочки, а пороговая энергия, как и следует ожидать, вопорциональна только яркости фона.

Наблюдавшаяся закономерность (mN = const) может иметь и более щее значение. Изменение пороговой энергии нервной клетки, в зависимочи от числа подходящих к ней и функционирующих в данный момент нервых путей, может представлять интерес для конструирования кибернети-

ских моделей нервной системы-

Институт физиологии им. И. П. ¶Павлова ↓ , Академии наук СССР Поступило 15 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРАТ

¹ R. J. Lythgoe, Brit. J. Ophthal., 24, 31 (1940). ² K. I. W. Craik, D. Vernon, Brit. J. Psychol., 32, 62 (1941). ³ M. H. Pirenue, E. J. D'enton, ature, 170, 1039 (1952). ⁴ B. Д.Глезер, Р. Г. Мангушев, А. Б. Атлавин, кофизика, в печати (1959). ⁵ В. Г. Самсонова, Зависимость световой вствительности от интенсивности, площади и места раздражения на сетчатке, Диссертачия, Л., 1948. ⁶ В. Д. Глезер, Тез. докл. IX Всесоюзн. съезда физиологов, кохимиков и фармакологов, Минск, 1959, ⁷ Е. Ваштаг dt, Rev. optique, 28, 453-949). ⁸ Р. Гранит, Электрофизиологическое исследование рецептации, ИЛ, 1957. В. Schönwald, Das Licht, 11, № 1, 15 (1941). ¹⁰ H. R. Blackwell, J. pt. Soc. Am., 36, 624 (1946).

БИОФИЗИН

С. Р. ЗУБКОВА и Н. М. ЧЕРНАВСКАЯ

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ В ТКАНЯХ КРЕ В РАЗНЫЕ СРОКИ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 4 III 1959)

Вопрос относительно участия нервных механизмов в регуляции прои цаемости гематоэнцефалического и других гистогематических барьего изучается многими исследователями, и имеющиеся в литературе даны позволяют предполагать, что в процессе изменения проницаемости значательная роль принадлежит системе ацетилхолин — холинэстераза. Дей, вительно, работы (1, 2), проведенные на эритроцитах млекопитающихся (3) — на слизистой кишечника, приводят к выводу, что система ацетиль лин — холинэстераза является важным фактором в регуляции проницаем сти. Об этом свидетельствуют результаты, показывающие, что введенживотным ингибитора холинэстеразы повышает проницаемость гемато цефалического барьера, усиливая іп vivo скорость проникновения анеставиующих и других веществ и снижая, вместе с тем, продолжительного анестезии (4,5).

Рентгеновское облучение, как нами было показано (6), вызывает из нение проницаемости гематоэнцефалического и других гистогемати ских барьеров уже на ранних сроках после облучения. Громаковски Рапопорт (7) показали далее, что процессы возникновения ранк поражений в облученном организме связаны с участием нервных менизмов.

Вопрос об изменении активности холинэстеразы при рентгеновском обчении был недостаточно освещен в литературе, и лишь в последи 3—4 года ему уделяется значительно большее внимание. Так, в одной ранних работ (8) изучалось действие облучения дозой 500 г на активнохолинэстеразы тонкого кишечника крыс в разные сроки после облучен Незначительное снижение, отмечаемое только через 20 час., достигало м симума к 4 дню, и затем начиналось медленное восстановление — до 80 (к контролю) к 21 дню. Автор приходит к выводу, что снижение активнохолинэстеразы носит вторичный характер, так как в случае прямого д ствия наибольшее снижение отмечалось бы сразу после облучения. В работ (9-11) влияние облучения на активность холинэстеразы показано т же на кишечнике некоторых животных и на других тканях. Во всех случа авторы отмечают снижение активности фермента через 1—4 дня. Отмече что снижение холинэстеразы плазмы морских свинок упорно держив течение 2 дней (12).

Таким образом, в большинстве работ изменение активности холинэс разы в основном изучалось в поздние сроки после облучения. О ранг изменениях активности фермента дают представление результаты, по. ченные при облучении мышей различными дозами (250, 500 и 1000 г) и меских свинок (1000 г). При этом снижение активности холинэстеразы сы ротки было отмечено через 6 час. (13) и через 1 час (14). Наиболее ранк

менения активности фермента при облучении для ряда тканей изучались ваботе (15). Автор показал, что изменение активности холинэстеразы при пучении носило волнообразный фазовый характер, что, по его мнению, пляется специфичным для действия на ткани ионизирующего пучения.

Задачей настоящего исследования было установление изменения активном холинэстеразы в сыворотке крови, мозгу и печени в самые ранние сропосле облучения, а также в те, где, по нашим исследованиям (6), дли показаны отчетливые изменения проницаемости гематоэнцефали-

ского барьера.

Работа проводилась на белых крысах средним весом 150—180 г. С целью неньшения статистического разброса, связанного с физиологической индидуальностью животных, для каждого определения материал для усредния брался от 2 крыс, причем каждый опыт сопровождался своим контром, по отношению к которому и определялось изменение активности олинэстеразы в опытных вариантах (5; 45 мин. и 3 суток после облугия).

Животные облучались дозой 1000 г на аппарате РУП-1; напряжение В5 кв, сила тока 15 ма, расстояние 60 см, мощность дозы 34 г/мин, фильтры

15 MM Cu + 0.75 MM Al.

Для определения активности холинэстеразы использовался метод нерерывного потенциометрического титрования при помощи стеклянного каломельного электродов. Определение производилось в сосудах емкоью 30 мл, которые помещались в маленькую водяную баню с электричеким обогревом. Холинэстераза определялась в надосадочной жидкости, одученной после центрифугирования гомогенатов тканей (1:10). В реакионный сосуд, содержащий 20 мл 0,1% раствора ацетилхолинхлорида, лужащего субстратом, вносили 1 см³ экстракта, эквивалентный 100 мг кани. В контрольные пробы для угнетения фермента добавлялся эзерин 1 см³ 1%). Определение производилось при рН 7,73, которое устанавивалось прибавлением в среду 0,01 N NaOH до начала определения ферентативной реакции. Критерием активности фермента являлось количество целочи, израсходованной на нейтрализацию уксусной кислоты, образовавлейся в течение 15-минутного ферментативного гидролиза взятого ацетилолина. Активность выражалась в миллиграммах ацетилхолина, разложеного 1 г ткани за опытный период.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1 Изменение активности холинэстеразы в ряде тканей в разные сроки после облучения (средние из 14 опытов) *

		Облучение							
Ткань	Контроль	5 мин.	45 мин.	3 суток					
Мозг	59,3±2,54 (45—64)	55,2±2,4 (41—59)	47,7±2,3 (30—62)	55,6±2,7 (40—69)					
Печень	$31,4\pm1,6$ (25-39)	26,0±1,8 (18—38)	22,5±1,7 (12,8—33)	$20,0\pm 1,9$ (10-30)					
Сыворотка	71,3±3,45 (51—39)	63,0±3,05 (48—91)	60,0±3,05 (44—78)	85,0±2,7 (68—100)					

^{*} Диапазон колебаний показан в скобках.

Анализ данных показывает, что активность холинэстеразы как в сывоотке, так и в тканях меняется во все исследуемые сроки. Направленность этих изменений и количественные выражения их зависят от времени пос облучения. Уже через 5 мин. снижение активности холинэстеразы отнучается во всех тканях. Оно продолжается и через 45 мин. Через 3 сутс в терминальный период, когда животные находятся в предсмертном сосянии, направленность изменений в разных тканях различна: в пече продолжает снижаться; несколько повышается, не доходя до норм в мозге; резко увеличивается, по сравнению с нормой, в сыворот (см. рис. 1).

Отмеченное в настоящем исследовании снижение активности холинэс разы — в сыворотке на 15,9%, в мозге на 20,6%, в печени на 18,4% по отг

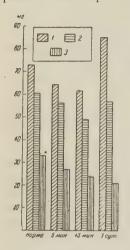


Рис. 1. Изменение активности холинэстеразы в разных тканях в различное время после облучения крыс 1000 г (в миллиграммах ацетилхолина, разложенного 1 г ткани). 1—сыворотка крови, 2—мозг, 3—печень

шению к норме — совпадает с ранее установленни нами на крысах увеличением проницаемости в те и сроки после облучения (45 мин.). Тот факт, что видение ацетилхолина в опытах in vivo(1, 2), равно как снижение холинэстеразы при действии физостигмин сопровождалось увеличением проницаемости, да нам основание высказать предположение, что и в и ших опытах ацетилхолин, количество которого м жет увеличиться при снижении холинэстеразы, я ляется одним из факторов, включенных в изменен проницаемости. Это тем более вероятно, что актив рующее действие ацетилхолина на гиалуронида установлено (16, 17).

Однако для окончательного решения этого вопра са требуются дальнейшие исследования.

Снижение активности холинэстеразы через 5 ми после облучения было отмечено и Пономаренко (для сыворотки собаки при облучении 1000 г.

Факт отчетливого снижения активности холинэст разы уже через 5 мин. во всех исследованных наттканях с различной радиочувствительностью позвляет нам высказать предположение, что эти измения могут быть связаны с ранними поражения фермента при облучении. Дальнейшее снижение! более поздних сроках уже может быть результате образования в процессе метаболизма вещест которые могут быть ингибиторами холинэстераз:

Такого рода факты для других ферментов были установлены в работе (11 Результаты, полученные нами для холинэстеразы мозга на 3 сутпосле облучения, мало отличаются от нормы, что полностью совпадает

литературными данными $(^{10}, ^{19})$.

Однако отчетливое снижение активности холинэстеразы в ранние срог (5 и 45 мин) после облучения, дает основание считать, что холинэстера: мозга также претерпевает изменение при облучении. Несколько трудн трактовать резкое увеличение холинэстеразы в сыворотке, отмечаемое нам на 3 сутки. Однако, учитывая, что к этому времени в организме в основно происходят процессы распада, а не синтеза, что отчасти показано в раб те (20), это увеличение можно рассматривать как результат освобождени фермента из связи с белком в тканях и поступления его в сыворотку, ил как следствие сильного обезвоживания крови, что всегда наблюдаетс перед гибелью животных.

Выводы. 1. При облучении крыс однократной летальной дозс (1000 г) активность холинэстеразы меняется в мозге, печени и сыво

ротке

2. Через 5 и 45 мин. активность холинэстеразы во всех тканях сыжается по отношению к норме (на 15,9% в сыворотке, на 20,6% в мозгна 18,4% в печени).

3. Через 3 суток активность фермента в разных тканях меняется раз

чно: в печени продолжает снижаться, в мозге повышается, не доходя нормы, в сыворотке резко увеличивается.

Институт биологической физики Академии наук СССР Поступило 4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 M. Greig, W. Holland, Arch, Biochem., 23, 370 (1949). ² P. E. Lindg, M. Greig, Arch. Biochem., 30, 241 (1951). ³ G. Paulet, H. Morsol, H. Coq, Physiol., 49, №1, 342, (1957). ⁴ M. Greig, M. Carter, Arch. Biochem. and Biogys., 52, № 1, 75 (1954). ⁵ K. A. Becker, R. B. Aird, J. Cell and Comp. Physiol., № 1, 127 (1955). ⁶ Л. С. ИШтерн, С. R. Рапопорт, М. М. Громарьская, С. Р. Зубкова, Биофизика, 2, в. 2. 187 (1957). ⁷ M. М. Громарьская, С. Я. Рапопорт, Сборн. Докл. на конфер. по использ. радиоакт. и абильн. изотопов в науке и с. х., 1958 г. ⁸ K. Сопагd, Am. J. Physiol., 170, 418 (1952). ⁹ A. French, P. Well, Am. J. Physiol., 188, № 1, 76 (1957). ¹⁰ I. Sable, Am. J. Physiol., 187, № 2, 275 (1956). ¹¹ J. Burn, P. Kordik, K. Moll, Physiol., 116, №, 1 5 (1952). ¹² J. Lundvig, C. Clemenson, A. № 10 n, Acta radiol., 48, 52 (1957). ¹³ M. Ord, L. Stocken, Phys.Rev., 33, 356(1953). H. Löthy, Radiol. clin., 22, № 6, 491 (1953). ¹⁵ H. E. Пономаренко, Мед. 2400л., 1, № 5, 13 (1956). ¹⁶ III. И. Поволоцкий, Реф. научн. докл. III расшун. конфер. Укр. общ. суд. мед., Одесса, 1956, стр. 36. ¹⁷ X. С. Коштоянц, 20 кмед., Одесса, 1956, стр. 36. ¹⁷ X. С. Коштоянц, 21 кмовые тела, обменв. и нервная регуляция, М., 1951. ¹⁸ A. М. Кузин, Очерки по диобиологии, 1956, стр. 5. ¹⁹ J. Doull, O. K. Gummings, Federat. Proc., 13, 9 (1954). ²⁰ E. K. Bernstein, S. Phyllis, Am. J. Physiol., 186, № 3, 543 956).

БИОХИМИ

Л. Н. БОБРОВА и Б. Н. СТЕПАНЕНКО

О ГУАНИНОВОМ ПРОИЗВОДНОМ ДРОЖЖЕВОГО ПРОИСХОЖДЕНИ СТИМУЛИРУЮЩЕМ РАБОТУ СЕРДЕЧНОЙ МЫШЦЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 III 1959)

Ранее мы сообщали о выделении из дрожжевой ферментационной смес и препарата ДФФ (дифосфата фруктозы) высокоактивного стимулятор сердечной деятельности — ZSC (Zymostimulator cordis), по своей химичской природе близкого или тождественного уридиндифосфату $\binom{1}{2}$.

Наряду с дальнейшим изучением ZSC представлялись весьма интере ными поиски в препарате $Д\Phi\Phi$ и других возможных примесей, содержащися, быть может, подобно ZSC, в весьма малых количествах (порядка от нескольких сотрудения), но обладающих сильным биологического процента), но обладающих сильным биологического процента.

ским действием.

В последнее время удалось выделить из препарата Д $\Phi\Phi$ еще однивенество, стимулирующее сердечную деятельность в концентраци 1:100 000; по своей химической природе оно является производным гупнина, — по-видимому, гуанозинполифосфатом.

Ниже описывается методика выделения, установления химической пр

роды и биологического действия гуанинового стимулятора.

Методика выделения, как и при выделении ZSC, состог в адсорбции присутствующих в ДФФ примесей на угле, элюции, фракцинировании бариевых солей, переведения их в натриевые и хроматографі ческой очистке последних. Все первые стадии, включая переведени бариевых солей в натриевые, проводятся по методике, описанной ранс для выделения ZSC (1). Хроматографическая очистка проводилась следун щим образом. Раствор натриевых солей наносился (в виде горизонтальнь полос) на ленинградскую хроматографическую бумагу М-4, предварительн промытую 0,1 N HCl, а затем дистиллированной водой. Разделение про водилось последовательно в системе изомасляная кислота — 1M NH₃ -0,1~M раствор версена (100:60:1,6), а затем после извлечения пятен и ког центрирования в вакууме — в системе ацетат-аммониевый буфер рН 3,8этанол (3:7,5). Первая система позволяет хорошо отделить адениновые с единения от уридиновых и гуаниновых (последние соединения в этой систем плохо разделяются). Неразделившиеся уридиновые и гуаниновые соединния хорошо разделяются во второй системе растворителей.

Выделенное гуаниновое производное для биологических опытов подвер галось дополнительной очистке — третий раз хроматографировалось в стеме ацетатно-аммониевый буфер рН 7 — этанол (3:7,5). Хроматографирование обычно велось на нескольких листах бумаги. Одинаковые по положению полосы, поглощающие у.-ф. свет, обнаруживающие синюю флуорео ценцию в у.-ф. после обработки в парах НСІ и дающие экстракт, обладающи биологической активностью на сердце, содержали гуаниновый стимулятор; эти полосы вырезались из нескольких хроматограмм и извлекалист

волой

Хроматографически однородное гуаниновое производное, содержащеес в элюате с хроматограмм, применялось для изучения химической природ

биологического действия. Одновременно исследовалось и контрольное из-

ечение из бумаги, полученное в одинаковых условиях.

Обнаружение гуанина. О наличии гуанинового производого свидетельствовала синяя флуоресценция в у.-ф. свете после обработки оматограммы парами НСІ. Кривая поглощения в у.-ф. свете кислого расгора имела максимум поглощения при 256 мр и минимум при 230 мр; пщелочной среде максимум поглощения был при 260 мр и минимум при 10 мр, в нейтральной среде максимум наблюдался при 254 мр и минимум

ри 230 мр. Эти данные характерны для гуаниноых соединений (3, 4), но близки также характеистикам адениновых. Обработка насыщенным аствором бромной воды приводила к исчезновеию пика поглощения, что отличало это соедине-

ие от производных аденина (5).

Определение отношения оптической плотности ри разных длинах волн также свидетельствовало присутствии гуанинового производного: $_{280}/E_{260}$ =0,67 и E_{250}/E_{260} =0,94 (при рН 2) (рис. 1). Гидролиз в 45% HClO₄ освобождал основание, эторое по R^f в системе изопропанол — этанол — N HCl (21:3:3) (6) и по синей флуоресцении было идентично гуанину-метчику.

Определение пентозы проводилось орцином по Массарту (7) до и после бромироваия. Пентоза полностью определялась до обработки

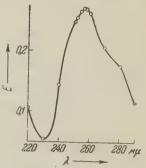


Рис. 1. Кривая поглощения в ультрафиолетовом свете выделенного гуанинового производного (рН2)

оомом, что говорило о том, что имеется пентоза, связанная с пуриновым спованием. Обработка бромом не дала дополнительного увеличения окрасти.

и с орцином.

Определение фосфора проводилось по Фиске и Суббароу. пределялось также соотношение кислотолабильного и общего фосфора; но было найдено равным 1:2,6.

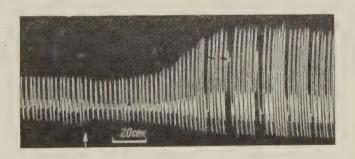


Рис. 2. Действие выделенного гуанинового производного на утомленное сердце лягушки. Концентрация гуанинового производного 1:100 000. Стрелкой показан момент замены рингеровского раствора раствором гуанинового производного

Приведенные выше данные позволяют прийти к заключению, что активым в отношении действия на сердце соединением является вещество, соержащее остатки гуанина, пентозы и фосфорной кислоты. Кислотолабильюсть части фосфорной кислоты свидетельствует о наличии полифосфатных

ирофосфатных) остатков.

Определение соотношения кислотолабильного и общего фосфора дало есколько нечеткий результат, который наводил на мысль о частичном гидромзе вещества (так как анализ всех компонентов проводился с использонием одного и того же раствора в течение нескольких дней). Действителью, при повторном хроматографическом исследовании раствора кроме основного в при повторном за при по

ного пятна гуанинового производного выявилось еще небольшое пятно дгого соединения, также гуаниновой природы, но с меньшей степенью фосфрилирования, причем активным по действию на сердце пятном было пят с большей степенью фосфорилирования.

Результаты данной работы позволяют сделать вывод, что активе в отношении действия на сердце гуаниновое производное, по-видимому, з ляется соединением типа нуклеозидполифосфатов, может быть гуанозинд

фосфатом.

Действие гуанинового производного на излированное по Штраубу сердце лягушки испыт валось, как описано ранее (1). Было установлено, что растворы гуаниново производного в разведении 1:100 000 (концентрация вещества определась по оптической плотности раствора при 256 мм в кислой среде с учет коэффициента молярной экстинкции) оказывают стимулирующее дейсте на сокращение сердечной мышцы (рис. 2); действие гуанинового производито на сердечную мышцу в указанной концентрации напоминало действуридиновых производных, т. е. было однофазным, без кратковременно резкого увеличения амплитуды.

Полученные данные о стимулирующем действии на сердце гуанинового производного, так же как и данные ранее опубликованной работы о стим лирующем действии на сердце уридинового производного, представлячиесомненный интерес для понимания роли гуаниновых и уридиновых представлячиесомненный интереставлячиесомненный интереставлячие

изводных в организме, наряду с их коэнзимными функциями.

Можно думать, что вещества этого типа явятся представителями нов группы сердечных стимуляторов.

Лаборатория физиологической химии Академии наук СССР Поступило 116 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹Б. Н. Степаненко, Л. Н. Боброва, ДАН, 119, 547 (1958). ² Б. Н. Стпаненко, Л. Н. Боброва, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 597 (1951) R. B. Huribert, The Methods in Enzymology, 3, 1957, р. 785. ⁴ J. J. Saukonen, Ann. med. exptl. et biol. fenniae, 34, 9 (1956). ⁵ T. Suzuki, E. Jt J. Biochem., 45, 403 (1958). ⁶ В. Б. Корчагин, Канд. диссертация, Инст. биомии АН СССРим. А. Н. Баха, М., 1954, ⁷ Z. Massart, J. Hoste, Biochim. Biochys. Acta, 1, 83 (1947).

БИОХИМИЯ

Л. П. ГАВРИЛОВА, А. С. СПИРИН и член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

ДЕЙСТВИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ВИРУСНОЙ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

В предыдущей работе (1) мы сообщали о воспроизведении опытов по полужию инфекционных препаратов рибонуклеиновой кислоты (РНК) вируса бачной мозаики и первых результатах спектрофотометрического, вискометрического и седиментационного изучения этих препаратов в процессе спонтанной инактивации (потери инфекционности). В этой работе нам удалось отметить какой-либо четкой корреляции процесса спонтанной тери инфекционности с изменением физико-химических показателей — ьтрафиолетового поглощения, вязкости и седиментации, измеренных при (1). На основании этого можно было думать об отсутствии значительных кроструктурных различий между инфекционными и потерявшими инфектонность препаратами вирусной РНК. Однако дальнейшее физико-химиское изучение инфекционных РНК привело к обнаружению новых черт поведении их макромолекул.

В настоящем сообщении мы приводим данные по вискозиметрическому седиментационному изучению действия температуры на вирусную РНК. Получение инфекционной РНК из вируса табачной мозаики, а также рактеристику полученных препаратов и проверку их инфекционности

оводили так же, как описано ранее (1).

Для изучения использовали растворы РНК в фосфатном буфере рН 7,2 ионной силой $\mu=0,1$ и в 6 M мочевине, забуференной фосфатом до тех же Н и μ . Проверка инфекционности этих растворов показала, что мочевина только не инактивирует вирусной РНК, но даже способствует значительболее длительному сохранению активности по сравнению с простым

фером.

Характер температурной зависимости приведенной вязкости растворов фекционной РНК в фосфатном буфере (рН 7,2; $\mu=0,1$) виден на рис. 1. в кривой I следует, что при повышении температуры от 20 до 50° не наблюется существенных изменений приведенной вязкости. При дальнейшем вышении температуры происходит резкий подъем вязкости, при 60—70° а становится максимальной. Таким образом, в совершенно определенном довольно узком температурном интервале происходит переход молекул НК из одного состояния в другое. Этот переход, в отличие от тепловой натурации белков, не приводит к немедленной инактивации макромолекул данном случае, к потере инфекционности) и является обратимым. Как жно видеть из рис. 1, 2, препараты РНК, потерявшие инфекционность, обнаруживают этого температурного эффекта, т. е. не дают указанного дскока вязкости в интервале 50—60°, хотя при 20° могут иметь также скозиметрические показатели, как и инфекционные препараты. Оказалось, величина подъема вязкости при нагревании пропорциональна инфекциной активности препарата РНК.

1121

Еще более сильно выраженный температурный эффект инфекционно РНК был обнаружен при изучении температурной зависимости ее приведной вязкости в 6 M мочевине, забуференной фосфатом до $\mu=0,1$ (рН 7, Эти данные представлены на рис. 2. Из их рассмотрения видно, что посутствие 6 M мочевины заметно снижает температуру перехода раство

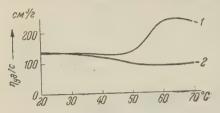


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной вязкости растворов вирусной РНК в фосфатном буфере рН 7 и μ = 0,1; I — инфекционная РНК; 2 — та же РНК, потерявшая инфекционность при стоянии раствора

инфекционной РНК к высокой вязкост Здесь этот переход осуществляется в новном в интервале 40—50°. Величи подъема вязкости свежеприготовления инфекционной РНК значительно п восходит такую величину в случае фатного буфера: в растворе 6 М мочет ны $\mu = 0,1$ нагрев до 50° сопровождае более чем четырехкратным увеличения удельной и приведенной вязкости инфационной РНК (рис. 2, 1). Как и горатимым вразкости с температурой является с ратимым и не связанным с инактивация

РНК. Точно так же величина подъема вязкости при нагревании до оказалась функцией инфекционной активности препарата РНК (см. р. 2, 2—4). При полной потере инфекционности указанный температурн эффект полностью отсутствует (рис. 2, 5).

Для подхода к причинам этого температурного эффекта, обнаруженного у инфекционных препаратов РНК, и его отсутствия у неинфекционных препаратов мы провели седиментационное изучение их растворов при различных температурах. На рис. 3 представлены седиментационные диаграммы инфекционных препаратов РНК при 20° в фосфатном буфере pH 7,2 и $\mu = 0,1$ (a) и в 6 M мочевине, забуференной фосфатом до рН 7.2 $\mu = 0,1$ (б). В обоих случаях обнаруживается идентичная картина, типичная для высокомолекулярной РНК вируса табачной мозаики. На диаграммах основной компонент нативной РНК дает острый пик. Константы седиментации, приведенные к стандартным условиям (вода, 20°), оказались в обоих случаях также сходными (см. табл. 1). Следовательно, сама по себе 6 M мочевина (при 20°) не изменяет заметным образом физико-химических характеристик вирусной РНК.

Проведение седиментации при 55—50° в 6 *М* мочевине $\mu = 0,1$ показало, что при этой температуре инфекционная РНК дает на диа-грамме весьма острый пик (рис. 4, *a*). Однако величина константы седиментации, приве-

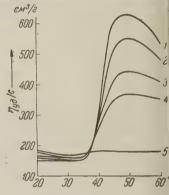


Рис. 2. Температурная завимость приведенной вязкости р. твора вирусной РНК в 6 М м чевине, забуференной фосфат до рН 7 и $\mu=0,1$; 1— свея приготовленная инфекционн РНК; 2—4— та же РНК с советственно уменьшившейся и фекционной активностью (постояния раствора в течение 1, и 8 суток соответственно); 5 та же РНК, полностью утративая инфекционность при дл тельном стоянии раствора

денная к стандартным условиям (вода, 20°) оказалась приблизительно втременьше, чем в опыте при 20° (см. табл. 1). Таким образом, более чем трех краное увеличение удельной вязкости при нагревании раствора инфекционно РНК в 6 M мочевине $\mu=0.1$ до 50° сопровождается трех кратным падение константы седиментации. Это свидетельствует в пользу того, что обнар женный температурный эффект связан с резким увеличением асимметричастиц РНК. По-видимому, имеет место распрямление полинуклеотидне цепи РНК, которая при более низких температурах существует, согластряду данных ($^{3-5}$), в виде клубка той или иной формы. Тот факт, что мочев 1122

станты седиментации* и вязкость препаратов РНК при различных температурах

Концентра- ция РНК, (с) г/см ⁸	Инфекци о ннос т ь	Темпера- тура, °С	Приведен- ная вяз- кость (n _{уд} /c) ⁸ см ⁸ /г	Константа се- диментации (S ₂₀ , w), ед. Сведберга		
0,0044	Инфекционная	20 70	136 230	16,0		
	Неинфекционная	20 70	138 90	16		
0,0036	Инфекционная Неинфекционная	20 52,5 20	160 520 180	14,6 4,8 16—23 4,6		
	ция РНК, (с) г/см ³	0,0044 Инфекционная Неинфекционная 0,0036 Инфекционная	0,0044 Инфекционная 20 Неинфекционная 20 70 20 70 20 70 20 52,5 Неинфекционная 20	Концентрация РНК, (с) г/см² Инфекционность В В В В В В В В В В В В В В В В В В В		

^{*} Константы седиментации приведены к стандартным условиям (вода, 20°) соглас-

понижает температуру перехода макромолекул в распрямленное состоя-, заставляет предполагать существенную роль процесса разрыва водсных связей в достижении указанного температурного эффекта.

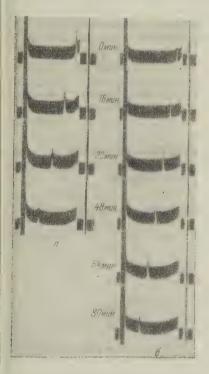


Рис. 3. Седиментационные диаграммы инфекционных препаратов РНК при 20° . 50740 об/мин; снимки через интервалы в 16 мин., сверху вниз. a — в фосфатном буфере рН 7, μ = = 0,1; δ — в растворе 6 M мочевины, забуференной фосфатом до тех же рН и μ

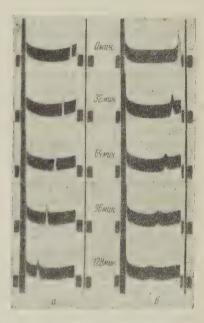


Рис. 4. Седиментационные диаграммы препарата РНК при $55-50^{\circ}$ в 6M мочевине с фосфатом рН 7 и $\mu=0,1$ до и после потери инфекционности. 50740 об/мин; снимки через интервалы в 32 мин., сверху вниз. a — инфекционная РНК, 6 — та же РНК после потери инфекционности

На рис. 4 (б) видно, что при седиментации потерявшей инфекционность К при 55—50° в 6 M мочевине $\mu=0,1$ также наблюдался один пик, но етно менее острый и более широкий. Величина константы седиментации оказалась, однако, приблизительно такой же, как и в случае инфекцион РНК при той же температуре (см. табл. 1). Следовательно, если сравние инфекционную и неинфекционную РНК при 50°, то у неинфекционной Робнаруживается значительно более низкая вязкость при близких констах седиментации. Таким образом, на основании этого можно думать, при 50° в 6 М мочевине $\mu = 0,1$ молекулы инфекционной РНК существув виде более или менее распрямленных длинных одноцепотчатых непрерных цепей, тогда как потерявшая инфекционность РНК представлена чительно более короткими цепочками.

Однако, как уже отмечалось нами ранее, из данных по вязкости и сементации при 20° не удается наблюдать четкой разницы в размере час инфекционной и неинфекционной РНК (1). В связи с этим мы полагаем, в процессе спонтанной потери инфекционности (инкубация при комнат температуре или при 37°) непрерывная одноцепотчатая структура натив РНК переходит в прерывистую. При нагревании раствора РНК до соот ствующей температуры инфекционные макромолекулы вытягивак в длинные нити, давая повышение вязкости и понижение константы сементации, а неинфекционные частицы распадаются на более корото цепочки, обнаруживая понижение константы седиментации без повышения вязкости.

Таким образом, кривая температурной зависимости приведенной вязысти заметно изменяется в процессе спонтанной потери инфекционного в сторону затухания температурного эффекта. Этот эффект совсем исчез у неинфекционных препаратов. Следовательно, величина этого эффектавляется четким физико-химическим критерием инфекционности препаравирусной РНК.

Наличие такого четкого и значительного физико-химического разлимежду инфекционными и неинфекционными препаратами РНК указым на то, что инфекционность связана с нативным состоянием основной мемолекул РНК, а не какой-то небольшой фракции в препарате, как это пи

лись доказать некоторые авторы (6).

Сам по себе факт резкого увеличения вязкости инфекционных Р в определенном узком температурном интервале должен открыть, по-вымому, новые возможности для изучения макромолекулярного строенативных РНК.

Приносим глубокую благодарность В.О. Шпикитеру за большую помев работе и ценные советы, а также Н.А. Чернову за техническое содейств

Институт биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР

Поступилс 3 IV 1959

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Л.П.Гаврилова, А.С.Спирин, Биохимия, 24, 503 (1959). ² Т. Svberg, К.О. Реdersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940. ³ А. Gierer, Zsturforsch., 13b, 477 (1958). ⁴ Н. Воеdtker, Biochem. et Biophys. Acta, 32, (1959). ⁵ А.С.Спирин, Л.П.Гаврилова, А.Н.Белозерский, ДАН, 658 (1959). ⁶ В.Соттопет, IV Intern. Congr. Biochim., Vienna, 1958, Sympo № 7, preprint № 9.

БИОХИМИЯ

А. А. ГУРЕВИЧ и Н. А. ГОЛОСОВА

ОБ ИНДУЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 16 III 1959)

Ранее было показано (1,2), что под действием молекулярного кислорода перекиси водорода в присутствии ионов меди или железа как катализа-а значительно ускоряется реакция восстановления орто-динитробензола илгидразином или аскорбиновой кислотой. Дальнейшие опыты устанои, что донатором водорода в этой реакции также может служить цистеин, кцептором водорода — метиловый красный, янус зеленый и некоторые гие необратимо восстанавливающиеся органические красители. При м бесцветный орто-динитробензол восстанавливается в желтый орторофенилгидроксиламин, янус зеленый становится красным, а метиловый сный обесцвечивается. В отсутствии донатора водорода данная реакция имеет места.

Таким образом, описанная реакция не является уникальной; она предвляет собой определенную типовую реакцию, которой может быть дано

менование «индуцированная реакция восстановления».

В последней окисление молекулярным кислородом или перекисью водоа некоторой части легко подвижного водорода донатора активирует енос другой части этого водорода к необратимо восстанавливающемуся ептору. Применение обратимо восстанавливающегося акцептора водоротипа метиленовой сини в этом случае исключено, так как он немедленно

вергается обратному окислению.

В настоящей работе сделана попытка определить, как в данной реакции ичественно распределяется подвижный водород донатора между акцептоводорода и окислителем — перекисью водорода или кислородом воздуха. натором водорода в этих опытах служила аскорбиновая кислота, акцепом водорода — метиловый красный, который ранее получил это примеие в биохимии при изучении фотосенсибилизированных реакций воссталения (3). В качестве катализатора была использована сернокислая медь, акже сернокислая закись железа. Окислителем служили, как уже было азано, перекись водорода и кислород воздуха. Молекула метилового красо, присоединяя к себе 2 атома водорода, необратимо восстанавливается вое бесцветное лейкосоединение (3). Предварительные опыты показали, метиловый красный, как акцептор водорода, ведет себя в индуцировані реакции восстановления вполне аналогично орто-динитробензолу (1). тенсивное восстановление его в данной реакции происходит в оводненном ловом спирте. В анаэробных условиях и в токе молекулярного азота этот иситель лишь медленно обесцвечивается. Восстановление его значительно оряется при покачивании реакционной смеси в воздухе, при продувании ез нее последнего или в медленном токе кислорода через раствор. Осоно быстро, почти мгновенно, восстанавливается метиловый красный при авлении нескольких капель перекиси водорода (пергидроля) к реакционсмеси.

Большая скорость индуцированной реакции восстановления в прис ствии перекиси водорода позволила применить титрование, как метод оп деления числа молекул аскорбиновой кислоты, затрачиваемой на восстав ление молекулы метилового красного. 2 мл 0,001 М раствора метилов красного в 50% водном растворе этилового спирта с добавлением 1 кат пергидроля и 1 капли 0,1 М водного раствора сернокислой меди титро лись из микробюретки до обесцвечивания красителя 0,01 М раствором корбиновой кислоты в 50% этиловом спирте. Как показали многочислен определения, на восстановление 1 мл метилового красного затрачивается 0,3 до 0,5 мл аскорбиновой кислоты, что соответствует 3—5 молеку. последней на молекулу красителя. Из того, что восстановление молеку метилового красного требует только 2 атомов водорода, следует, что этого восстановления используется всего лишь $^{1/}_{5}$ — $^{1/}_{3}$ атомов подвижн водорода аскорбиновой кислоты, окисляющейся в данной реакции. Отста ной же подвижный водород этого донатора окисляется перекисью водоро Таким образом, коэффициент использования подвижного водорода аског новой кислоты при индуцированной реакции восстановления метилог красного с участием перекиси водорода как окислителя и ионов меди катализатора равен 20-30%. Коэффициент использования не зависит концентрации аскорбиновой кислоты, перекиси водорода и сернокис меди, участвующих в реакции. Он не зависит также от концентрации : лового спирта в реакционной среде. Но при избытке пергидроля вслед обесцвечиванием метилового красного вскоре вновь наблюдается покр нение раствора. Это явление, вызванное, вероятно, окисляющим дейс ем избытка перекиси водорода на бесцветный продукт восстановле метилового красного, несколько затрудняет титрование и снижает точность.

Выше было указано, что сернокислая закись железа также была испозована как катализатор в данной реакции. Каталитическое действие ис железа проявляется в индуцированном восстановлении метилового краснтолько в присутствии перекиси водорода, а не молекулярного кислоре Последний вызывает индуцированное восстановление метилового краснлишь при каталитическом действии ионов меди. Эти опыты были провед вполне аналогично вышеизложенным, только с заменой сернокислой м соответствующими концентрациями сернокислой закиси железа. Они д аналогичный результат, но потребовали для восстановления метилов красного несколько меньшей затраты аскорбиновой кислоты. Это объясется, по-видимому, тем, что титрование при этих определениях отличае большей точностью, чем в опытах с медью, так как при использовать железа в качестве катализатора наблюдается лишь незначительное поровение обесцвеченного раствора.

Затем определение затраты аскорбиновой кислоты на восстановле метилового красного было выполнено в индуцированной реакции, проходящей под действием молекулярного кислорода, в медленном токе послинего через раствор, без добавления перекиси водорода. Так как реактири этом протекает значительно медленнее, чем при внесении пергидроля за 2—3 мин., то применение метода титрования оказалось затруднительновотому определение было проведено путем подбора концентрации аскорновой кислоты, достаточной для обесцвечивания определенного количесметилового красного. В остальном условия реакции вполне соответствов вышеописанным. Эти опыты показали, что расход аскорбиновой кисли восстановление метилового красного в токе кислорода в 4—5 раз прегходит таковой при добавлении перекиси водорода.

О механизме индуцированной реакции восс новления. Как известно, ионы железа и меди обладают сильным персидазным действием (4). Ионы меди также энергично катализируют окисле аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом с образованием пекиси водорода. Эти данные могут послужить основанием для представ

ия о механизме индуцированной реакции восстановления, описанной ранее

) и далее исследованной в настоящей работе.

Перекись водорода, внесенная извне или возникающая при каталитиском окислении аскорбиновой кислоты кислородом воздуха, пероксидазно стивируется ионами меди или железа. Активированная таким образом перечсь водорода моновалентно окисляет аскорбиновую кислоту, что привочит к образованию ее свободного радикала — монодегидроаскорбиновой ислоты (5). Эти свободные радикалы представляют собой весьма энергичый восстановитель вследствие того, что химическая связь, удерживающая к единственный атом подвижного водорода, является крайне непрочной соэтому последний приобретает способность более интенсивно переноситься труднее восстанавливаемым акцепторам с более низким окислительноюсстановительным потенциалом, как метиловый красный, орто-динитротнзол и др.

Так, благодаря промежуточному образованию свободных радикалов корбиновой кислоты, окисление 1 атома подвижного водорода последней риводит к активации ее 2-го атома и таким образом индуцирует реакцию осстановления акцептора. Теряя 2-й водород, аскорбиновая кислота окислется в дегидроаскорбиновую кислоту. Так как интенсивное окисление корбиновой кислоты молекулярным кислородом с образованием перекиси одорода происходит только при каталитическом участии ионов меди, то онятно, что индуцированная реакция восстановления совершается в даных условиях лишь в присутствии последних, а не ионов железа. В отличие этого пероксидазными свойствами обладают не только ионы меди, но и елеза. Поэтому в присутствии перекиси водорода эта же реакция протекает

од действием как тех, так и других ионов.

Ясно, что активированный атом водорода монодегидроаскорбиновой ислоты способен переноситься не только к трудно восстанавливаемому кцептору, но и к активному окислителю. Поэтому коэффициент использония подвижного водорода аскорбиновой кислоты в данной реакции не ввен 50%, а значительно меньше этой величины, что соответствует вышеприденным определениям. Ясно также, почему применение молекулярного ислорода вместо перекиси водорода в качестве окислителя имеет следствии резкое снижение коэффициента использования водорода, как показали писанные выше опыты. Это обусловлено тем, что аскорбиновая кислота, кисляясь кислородом, служит, по-видимому, лишь источником перекиси одорода, которая затем уже окисляет другую молекулу аскорбиновой

ислоты с образованием ее активного свободного радикала.

Согласно изложенному, в ходе исследуемой реакции возникают, в качесте ее промежуточного продукта, свободные радикалы аскорбиновой кислоты, то заключение можно экспериментально проверить, используя для их бнаружения присущие им парамагнитные свойства (в). Такие магнитометические испытания данной реакции при повышенной концентрации реакцион в были любезно выполнены А. И. Дрокиным в его лаборатории в Крастрарском институте физики АН СССР, за что мы выражаем ему глубокую пагодарность. Действительно, в момент ее вспышки, происходящей под раствием добавленного пергидроля, можно было наблюдать отклонение оказателя вертикального астатического магнитометра. Измерить величину ого отклонения оказалось затруднительным, так как оно было краткоременным, но можно было установить, что последнее в несколько раз славе отклонения, вызываемого таким типичным парамагнетиком, как концентированный раствор хлорного железа (7).

Известно, что перекись водорода не только является окислителем, но определенных условиях обнаруживает и свойства восстановителя. Опыты, роведенные ранее (1) и подтвержденные в настоящей работе, показали, о внесенная извне перекись водорода не служит донатором водорода в иницированной реакции восстановления, а лишь окисляет аскорбиновую ислоту; донатором водорода является последняя. Предположительно та-

кую же роль играет в этой реакции и перекись водорода, образующая при каталитическом окислении аскорбиновой кислоты молекулярникислородом. Но все же следует принять во внимание, что эта перекись водорода, в отличие от добавленной извне, вступает в реакцию в момент свое образования и поэтому, находясь в более активном состоянии, возможностнособна непосредственно восстанавливать акцептор водорода, замен в этом отношении аскорбиновую кислоту.

Для выяснения этого вопроса необходимо вызвать образование перект водорода в реакционном растворе при исключении из него аскорбинов кислоты или другого донатора водорода. Такую возможность дает приме: ние ультразвука, при действии которого на воду, как установлено, возник: перекись водорода (8). Источником ультразвука в наших опытах служ генератор с рабочей частотой 800 кгц при акустической мощности окс 7 вт на 1 см² излучающей поверхности. Опыты показали, что метиловый кр ный восстанавливается под действием ультразвука только в реакционной с си, содержащей аскорбиновую кислоту. При этом метиловый красный об цвечивается за 15 мин., в то время как в растворе, лишенном аскорбинов кислоты, цвет этого красителя не изменяется и при значительно более п должительном воздействии ультразвука. Не изменяется цвет метилово красного за это время и в среде, содержащей аскорбиновую кислоту и с нокислую медь в качестве катализатора, но не подвергшейся воздейств ультразвука. Таким образом, опыт приводит к заключению, что переки водорода и в момент своего образования не служит донатором водоро в исследуемой реакции. Ее участие в реакции ограничивается окислени аскорбиновой кислоты.

Институт физики Академии наук СССР г. Красноярск

Поступило 8 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А.А.Гуревич, ДАН, 82, № 3, 431 (1952). ² А.А.Гуревич, ДАН, 91, № 543 (1953). ³ Е.І. Қаріпо witch, Photosynthesis and related processes, 1956, part 2. ⁴ Д. М. Михлин, Биологическое окисление, Изд. АН СССР, 15 ⁵ А.А. Қрасновский, Г. П. Брин, ДАН, 53, № 5, 447 (1946). ⁶ У. Уоте 1 Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948. ⁷ А.И.Дрокин, В.Л.Ильюшен Журн. эксп. и теор. физ., 29, 339 (1955). ⁸ Л. Бергман, Ультразвук и его применев науке и технике, ИЛ, 1956.

БИОХИМИЯ

М. И. КНЯГИНИЧЕВ и Ю. Р. БОЛХОВИТИНА

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И СВОЙСТВА КРАХМАЛА

(Представлено академиком А. И. Опариным 17 III 1959)

Свойства крахмала не всегда удается объяснить с точки зрения сущестующих взглядов на природу этого полисахарида. Появляется много новых работ, преследующих уточнение этих взглядов, что должно способтвовать не только объяснению, но и предсказанию свойств крахмала. За оследние годы особенно большое значение приобрели представления, свяанные с понятием о водородных связях, наличием которых делается попыта объяснить физические свойства (гидратация, вязкость и т. п.) растворов срахмала и его состояние как твердого тела (1-3). Однако взаимосвязь межу физическими свойствами крахмала и наличием водородных связей устанавливается в большей мере умозрительно. Нам не удалось найти работ, кспериментально связывающих эти признаки. Даже в библиографической водке по инфракрасной спектроскопии (⁴), как и в других капитальных руководствах $\binom{5-7}{1}$, не отражены работы с прямыми результатами эксперимента по данному вопросу. В связи с этим нами были поставлены соответствующие опыты с препаратами натуральных и модифицированных крахмалов. Результаты этого исследования излагаются ниже.

Крахмал отмывали из зерна восковидной и обычной кукурузы, картореля и ячменя методом, описанным ранее (8). Модифицированные препараты получали обработкой крахмала при комнатной температуре 2 N серной кислотой в течение 4—7 суток, когда крахмальные зерна, отмытые водой от серной кислоты, приобретали способность растворяться в 30% водном рас-

творе салицилата натрия (9).

Для спектрометрического исследования крахмала на приборе ИКС-12 был разработан способ приготовления крахмальных пленок. Способ заклюнался в следующем. Навеску крахмала величиною 0,1—0,2 г смачивали 1—2 каплями воды, перемешивали до однородного состояния, заливали при помешивании 100 мл кипящей воды, доводили до кипения на асбестовой сетке и оставляли охлаждаться. Пленку из крахмального клейстера готовили на парафиновой поверхности. Для этого на стекло, нагретое до 80—100°, наивали ровным слоем расплавленный парафин (70—90°); после застывания матовую поверхность парафина зачищали тупой стороной никелированных южниц до состояния блеска, наливали на нее 3—8 мл крахмального клейтера указанной концентрации и оставляли стоять при температуре 20—30° о полного высыхания, на что требовалось 1—3 суток. При высыхании пленма отставала от поверхности парафина. Пленки получались разной толщины в зависимости от рода крахмала и его модификации, но, как правило, пригодные для инфракрасной спектроскопии. Для предохранения от поломки ленки помещали между листами плотной бумаги, которые укладывали в картонные коробки. Диаметр получаемых пленок, от разных причин, колебался от 20 до 50 мм.

Пленки перед исследованием на приборе ИКС высушивали в вакуу:

при 10 мм, при 100° — до постоянного веса.

Пользовались призмой из фтористого лития. Ширина щели для плено крахмала была: ячменного 0,135 мм; кукурузного обычного 0,335 мм; вс ковидного кукурузного 0,460 мм; картофельного 0,335 мм. Сила тока 7,2 напряжение 2,2 и 5,0 в, скорость барабана — четвертая.

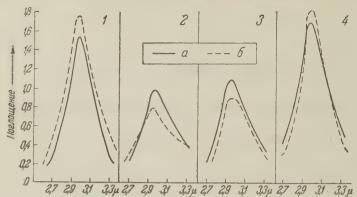


Рис. 1. Поглощение инфракрасных лучей в зоне водородных связей пленками натуральных (a) и модифицированных (b) крахмалов: 1 — ячменный, 2 — картофельный, 3 — кукурузный обыкновенный, 4 — кукурузный восковидный

Молекулярный вес крахмала определяли путем пересчета степени полимеризации, определяемой по методу Гагедорна — Иенсена (10). Относителиную вязкость 0,3% растворов крахмала определяли вискозиметром Оствальда при 20°.

Результаты исследования представлены на рис. 1.

Из кривых поглощения видно, что натуральные и модифицированны крахмалы ячменя, картофеля, кукурузы обыкновенной и восковидной имею одинаково сильно выраженную широкую полосу, лежащую в зоне 2,8-3,1 μ и характерную для водородных связей. Между тем, как показали ис

Таблица 1
Вязкость растворов и молекулярный вес натуральных и модифицированных препаратов разных крахмалов

Крахмал	вязкос	ительная ть крахма- лов	Молекулярный вес крахмалов				
	натур.	модифиц.	натур.	модифиц.			
Ячменный Картофельный Кукурузный обык- новенный Кукурузный воско- видный	2,9 4,3	1,1 1,3	105 200 302 800	4 700 5 800			
	3,6	1,1	125 600	4 400			
	3,4	1,2	150 200	5 100			

следования, вязкость модифицированных крахмалов резко отличается о натуральных, что следует объяснить снижением молекулярного веси (табл. 1).

Следует также отметить, что у глюкозы в зоне около 3 также заметня полоса поглощения, характерная для водородных связей (11).

Таким образом, вязкость крахмальных растворов зависит от величины колекулярного веса и не зависит от наличия водородных связей. Свойствами водородных связей, по-видимому, нельзя объяснять физические свойства грахмала, как это широко практикуется до настоящего времени.

Ленинградский технологический институт пищевой промышленности

Поступило 12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Samec, Stärke, 5, 105 (1953); 6, 87 (1954); Vestnik Sloven. Kem. Drustva, 3 (1954); Österr. Chem. Ztg, 56, 66 (1955) ² Химия и технология крахмала, под ред. Б. Керра, ИЛ, 1956, стр. 209. ³ J. A. Radley, Starch and its derivatives, 3 ed., London, 1953, 1, p. 229. ⁴ C. Clark, M. Chianta, Ann. N. Y. Acad. Sci., 69, Art.1, 205 (1957). ⁵ Chemical Applications of Spectroscopy, N. Y.— London, 1956. ⁶ S. A. Barker, E. J. Bourne, D. H. Whiffen, Methods of Biochemical Analisis, 3, N. Y., 1956, p. 213. ⁷ W. B. Neely Advances in Carbohidrate Chemistry, N. Y., 1957, 12, b. 13. ⁸ M. И. Княгиничев, Тр. Ленинградск. технол. инст., пищ. пром., 12, 9 (1955). ⁹ М. И. Княгиничев, Ю. Р. Болховитина, Т. Максакова, Биохимия, 20, в. 1 (1955). ¹⁰ Н. Н. Иванов, Методы физиологии и биохимии растений, 1946, стр. 150. ¹¹ L. Р. Киhn, Anal. Chem., 22, 276 (1950).

БИОХИМИЯ

Н. К. КОЧЕТКОВ, Р. М. ХОМУТОВ, М. Я. КАРПЕЙСКИЙ, Э. И. БУДОВСКИЙ и Е. С. СЕВЕРИН

О МЕХАНИЗМЕ АНТИБИОТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОСЕРИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 III 1959)

Антибиотик циклосерин с момента его открытия в 1955 г. (1) привлека внимание химиков, биологов и врачей, с одной стороны, как высокоэффективное противотуберкулезное средство (2), с другой стороны, — как весьма интересный и подходящий объект для изучения зависимости биологического действия от строения.

В течение последних лет в Институте фармакологии Академии медицинских наук СССР ведется комплексное изучение антибиотика циклосерина (d-4-аминоизоксазолидона-3) и родственных соединений. Нами разработаны методы получения соединений ряда изоксазолидона-3 и осуществленсинтез как самого антибиотика, так и некоторых его аналогов (³). Интереск циклосерину вызван не только относительной простотой его структуры, редкой для антибиотика, но и необычным комплексом свойств, резко отличающих его от других известных антибиотиков. Однако, несмотря на наличие значительного количества работ (4) по синтезу циклосерина и родственных соединений, вопрос о биохимическом механизме его действия практически оставался незатронутым.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют нам высказать первые соображения о механизме действия циклосерина. На основании изучения химических свойств циклосерина и данных о подавлении им биосинтеза 5-аминоимидазолкарбоксамида-4 (АИКА) (5) можно предположить, что существенной стороной антимикробной активности циклосерина является влияние его на азотистый обмен микроорганизмов. Настоящая статья посвящена обсуждению предполагаемой природы этого влияния в связи с предложенной нами гипотезой о биохимическом механизме действия циклосерина.

При изучении химических свойств антибиотика нами было установлено *, что циклосерин чрезвычайно легко реагирует с ароматическими альдегидами, образуя неустойчивые азометиновые производные (основания Шиффа), которые в мягких условиях быстро переходят в изомерные стабильные соединения.

$$ArCHO + H_2N \longrightarrow O \rightarrow ArCH = N - O \rightarrow NH$$

Азометиновые производные циклосерина обладают слабо выраженным антимикробным действием. Аналоги циклосерина с замещенной аминогруппой, а также производные изоксазолидона-3, не содержащие аминогруппы, полностью лишены активности. Циклотреонин 5-метил-4-аминоизоксазолидон-3, проявляет незначительное, но отчетливое противомикробное действие.

^{*} Данные о реакции циклосерина с ароматическими альдегидами будут опубликованы нами в отдельной статье.

Исключительно интересным и не имеющим объяснения до сих пор фактом твляется то, что рацемат антибиотика не уступает по своей активности природному d-изомеру, а в некоторых случаях даже превосходит его (6)*.

Очевидно, что наличие свободной аминогруппы является решающим для проявления антибиотического действия соединений ряда изоксазолидонов-3,

к которым принадлежит и циклосерин.

Мы полагаем, что одним из наиболее важных проявлений антибиотической активности циклосерина является подавление им биосинтеза АИҚА. Нпонские авторы на примере чувствительного штамма Escherichia coliртметили факт ингибирования циклосерином биосинтеза АИҚА в системах, подержащих в качестве источника азота глютамат (5). Сопоставляя химические свойства циклосерина и биосинтез ЛИҚА можно думать, что наиболее вероятным процессом, на который влияет циклосерин, является обравование аминокислот — аспарагиновой, глютаминовой и глицина, служащих источниками азота, входящего в состав АИҚА. Если указанное заключение правильно, то циклосерин должен был бы оказывать ингибирующее

цействие на реакции переаминирования.

Действительно, опыты, проведенные по нашей просьбе Е. Д. Вышепан и К. И. Ивановой ** в связи с высказанной здесь гипотезой, показали, что циклосерин в системе пировиноградная кислота — глютаминовая кислота полностью ингибирует энзиматическое переаминирование в концентрациях, соответствующих бактериостатическим (5—10 ү/мл). Переходя к вопросу э механизме ингибирования циклосерином переаминирования, одной из основных реакций в процессах азотистого обмена микроорганизмов, мы полагаем, что первичным актом действия антибиотика является образование азометинового производного с коферментом энзимов, катализирующих процессы переаминирования, — пиридоксальфосфатом (7). Поскольку образование азометиновых производных является лишь первой стадией реакции, в результате которой происходит блокирование деятельности фермента, то возникшее основание Шиффа должно переходить в соединение, неспособное к обратному распаду. Возможными путями такой стабилизации может быть перемещение двойной связи азометинового производного сначала в семициклическое положение и далее в цикл с образованием устойчивой ароматической системы изоксазола. В качестве других возможностей можно назвать: образование конденсированной изоксазольно-оксазольной системы (присоединение энолизованного карбонила изоксазолидона-3 по двойной связи основания Шиффа), раскрытие изоксазолидонового цикла азометинового производного с последующим взаимодействием вновь появившихся функциональных групп с активными центрами фермента. Указанные предположения основываются на высокой лабильности и способности к различного рода превращениям в весьма мягких условиях как самого антибиотика (8), так и его азометиновых производных.

Сопоставляя все сказанное, кажется вероятным, что общая картина антимикробного действия циклосерина сводится к следующему. Проникая в микробную клетку, антибиотик реагирует с пиридоксальфосфатом и блокирует деятельность ПФ-энзимов. Следствием этого первичного акта является подавление процесса биосинтеза глицина, аспарагиновой и глютаминовой кислот. Вызванное этим нарушение биосинтеза АИКА приводит

** Мы выражаем глубокую благодарность Е. Д. Вышепан и К. И. Ивановой за предоставленные в наше распоряжение данные, которые будут опубликованы ими в отдельной

статье.

^{*} Оценка противомикробной и фармакологической активности циклосерина, циклотреонина, N-метиламино-,-N-фенэтиламиноизоксазолидонов-3, а также шиффовых оснований циклосерина с бензальдегидом, n-нитробензальдегидом, салициловым альдегидом была проведена в отделе химиотерапии под руководством проф. А. М. Чернуха, М. А. Брегер, И. Р. Балынь, В. П. Зуевой, Г. А. Ивановой, Н. А. Калининой, Г. Я. Кивман, В. С. Митрофановым, Э. Г. Рухадзе, В. Н. Соловьевым, Н. М. Смольниковой, Н. В. Чумаченко, за что авторы приносят глубокую благодарность.

далее к нарушению биосинтеза специфических нуклеопротеидов, которые например, для Micobacterium tuberculosis составляют основную часть их

белка (⁹).

Приведенные здесь предположения о биохимическом механизме действия циклосерина находятся в согласии с имеющимися данными по активности его аналогов. Так, соединения, содержащие заместители в аминогруппе, оказываются неактивными, поскольку они не могут образовывать азометины. Циклотреонин, имеющий свободную аминогруппу, обладает активностью, менее выраженной, чем циклосерин, это может являться следствием специфического влияния метильной группы на способность основания Шиффа к стабилизации. Наконец, становится понятным один из наиболее парадоксальных фактов, относящихся к циклосерину — наличие высокой активности как у обоих стереоизомеров, так и у рацемата антибиотика. Этс естественно, так как реакция образования оснований Шиффа не является стереоспецифичной.

В соответствии с нашей точкой зрения о том, что первичным актом во взаимодействии циклосерина с ПФ-энзимами является связывание пиридоксальфосфата циклосерином, находится недавно появившаяся работа о влиянии циклосерина на декарбоксилирование некоторых аминокислот (10). Этот процесс, как известно, также катализируется ПФ-энзимами (7).

Высказанное в настоящей статье предположение о механизме антимикробной активности циклосерина, вероятно, не охватывает всех сторон его действия и касается лишь одной из них. В этой связи следует упомянуть также, что как сам циклосерин, так и его азометиновые производные с большой легкостью образуют соли с тяжелыми металлами, которые имеют строение, как показали проведенные нами спектроскопические измерения, внутирикомплексных соединений. Можно предположить, что такие металлические комплексы либо сами оказывают токсическое действие на микроорганизмы, либо роль их заключается в удалении микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Mg) из сферы жизнедеятельности микроорганизмов.

Институт фармакологии и химиотерапии Академии медицинских наук СССР Поступило 12 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. S t a m m e r e t a l., J. Am. Chem. Soc., 77, 2346 (1955) ² А. R a v i n a, Presse med., ^F 41, 862 (1955). ³ Н. К. Кочетков, Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Э. И. Будовский, Е. С. Северин, ЖОХ, 28, 3013 (1958); ЖОХ, 29, № 2 (1959). ⁴ Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Н. К. Кочетков, Антибиотики, 69, № 1, 35 (1959). ⁵ К. I s h i i, M. Sevag, Antibiot. and Chemotherapy, 6, 500 (1956). ⁶ J. Smrt, F. Sorm et al., Experientia, 13, 291 (1957). ⁷ А. Е. Браунштейн, М. М. Шемякин, Биохимия, 18, 393 (1953). ⁸ Р. Н. Н і dy et al., J. Ат. Сhem. Soc., 77, 2345 (1955). ⁹ А. М. Кузин, Химия и биохимия патогенных микробов, М., 1946. ¹⁰ R. Ya mada et al., J. Vitaminol., 3, № 1, 68 (1957).

БИОХИМИЯ

Б. П. ПЛЕШКОВ

СОДЕРЖАНИЕ ТРИПТОФАНА В БЕЛКАХ ЯЧМЕНЯ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 III 1959)

Аминокислотный состав белков вегетативных органов растений изучался многих исследованиях, и в этих работах было отмечено, что аминокислотый состав белков листьев, стеблей, клубней и других вегетативных органов обычно довольно сходен. Несмотря на то, что при определении аминомислотного состава белков различных растений мы обычно находим в них ци и те же аминокислоты, которые содержатся в разных белках примерно одних и тех же количествах, некоторые авторы (1, 2) обнаружили сущестенные изменения содержания отдельных аминокислот в белках в зависимочи от возраста растений. Вместе с тем Fowden (3), работая с суммарными лками Chlorella, не нашел существенных изменений в аминокислотном ставе белков этой водоросли в зависимости от ее возраста, а Yemm a. olkes (4) обнаружили лишь очень незначительные различия в содержании дельных аминокислот в белках, выделенных из молодых и старых листьевниеня.

В настоящей работе определялось содержание одной из «незаменимых» иннокислот — триптофана — в белках вегетативных органов ячменя зависимости от возраста и условий питания растений азотом, фосфором калием. Вследствие отсутствия удовлетворительных методов фракционрования белков вегетативных органов растений (5) работа проводилась

суммарными белками ячменя.

Ячмень сорта В-2118 выращивался в песчаных культурах при нормальых условиях питания или с внесением $^{1}/_{10}$ от полной дозы азота, фосфорали калия. Отбор проб проводился через 24, 48 и 68 дней после всходов истений, для анализа использовались целые растения без деления их на ребли и листья. Белки выделялись по методу Fowden (6) путем трехкратной истракции растительного материала в гомогенизаторе с четырехкратным о весу) количеством 0,2 M боратного буфера (рН 9,0). Остатки клеток далялись центрифугированием и белки осаждались при доведении рН испензии до 4,5, промывались разбавленной уксусной кислотой, очищансь переосаждением в 0,2 N щелочи и многократно отмывались от остатков исментов и солей горячим спиртом и эфиром. Полученные белковые препатты высушивались в вакууме и использовались для анализов.

Триптофан определялся колориметрическим методом Spies and Chambers без предварительного гидролиза белков. Навески белков растворялись 0.2~N щелочи, к раствору добавлялась $\mathrm{H_2SO_4}$ — до конечной концентрации 0.7~M — и на каждые 10~M мл раствора — по 30~M п пара-диметиламинобензальтида. Через 12~M час. к раствору добавлялся $\mathrm{NaNO_2}$ до конечной концентраци 0.0045%. Аналогично готовились стандартные растворы триптофана птическая плотность растворов определялась на спектрофотометре Unicambu 0.0045%. Все определения проводились в трехкратной повторности; отно-

тельные ошибки определений не превышали 4—6%.

Результаты определений содержания триптофана в препаратах белков, редставленные в табл. 1, показывают, что оно не остается постоянным, подвергается заметным изменениям в зависимости как от возраста расте-

й, так и от условий их питания.

Наибольшее содержание триптофана (1,88% от общего азота белко найдено в молодых, 24-дневных, растениях, которые выращивались пр нормальных условиях питания. Недостаточное снабжение растений осно ными элементами питания приводило к снижению содержания триптофаг в белках растений этого возраста примерно на 30—35% (до 1,30—1,20%

Как при нормальных условиях питания, так и при выращивании раст ний в условиях дефицита азота, фосфора или калия, содержание триптофан в белках понижалось при старении растений. Однако в белках растени варианта NPK снижение содержания триптофана в зависимости от возрас было более заметным, чем у растений, выращивавшихся при недостаточно

Таблица 1

Содержание триптофана в белках вегетативных органов ячменя (N триптофана в процентах от общего N белков)

Вариант	Возраст растений					
опыта	24 дня	48 дн.	68 дн.			
NPK N _{1/10} PK P _{1/10} NK K _{1/10} NP	1,88 1,30 1,28 1,20	1,45 1,02 1,41 1,20	1,16 1,10 1,12 1,09			

питании. Через 68 дней после всх дов каких-либо различий в содерж нии триптофана в белках растени отдельных вариантов опыта не н блюдалось, несмотря на резко выр женные признаки голодания растень в отношении калия, фосфора и особе но азота. При хроматографировани спиртовых экстрактов проб растени: триптофан в свободном состоянии был обнаружен ни в одном из вар антов опыта.

Таким образом, наши результач показывают, что даже при анали суммарных белков растений, содерж: ние триптофана в белках заметно в:

меняется. Наибольшее содержание триптофана обычно содержится в мол дых растениях, развивающихся в нормальных условиях. При старении ра тений, а также при недостаточном их питании, содержание триптофаі в белках, как правило, понижается. В условиях наших опытов максимал ная относительная изменчивость содержания триптофана в белках 40—50%

Нам неизвестны какие-либо анализы аминокислотного состава белке ячменя, выращенного при различных условиях питания, но при определ ниях содержания триптофана в белках вегетативных органов злаков и тр: другие авторы (8) обычно находили в них от 1,0 до 2,4% триптофана, ч в общем согласуется с нашими данными. Однако некоторые исследовате. (9), опираясь на сходство аминокислотного состава белков различны растений, указывают, что аминокислотный состав отдельных видов растен не изменяется или почти не изменяется в зависимости от условий выраш вания, климата или возраста, и даже предлагают классифицировать раст ния или белки растений на основании их аминокислотного состава. Мы сч таем, что попытки классифицировать белки по этому признаку не могут бы успешными, так как колебания изменчивости содержания аминокисл в белках достаточно велики, и при определенных условиях они могут, вег ятно, достигать даже больших величин, чем в наших опытах.

Настоящая работа выполнена в Лондонском университете, и автор вып жает свою искреннюю благодарность руководителю биохимической лас ратории Университета доктору L. Fowden за методическую помощь работе.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Поступило 19 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 О. П. Осипова, И. В. Тимофеева, ДАН, 67, 105 (1949). ² Н. М. Сискян, Э. Н. Безингер, Н. А. Гумилевская, Н. Ф. Лукьянова, Биохим 20, 368 (1955). ³ L. Fowden, Biochem. J., 52, 310 (1952). ⁴ E. W. Yemm, B. Folkes, Biochem. J., 55, 700 (1953). ⁵ K. Paech, M. V. Tracey (Ed.) Mod Methods of Plant Analysis, Berlin, 1956. ⁶ L. Fowden, Biochem. J., 750, 355 (1957). R. Spies, D. C. Chambers, Anal Chem., 21, 1249 (1949). ⁸ R. J. Bloc D. Bolling, The Amino Acid Composition of Proteins and Foods, Springfield, 1979. W. H. Lugg, Advances Protein Chem., 5, 230 (1949).

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 126. № 5

БОТАНИКА

И. М. РАСПОПОВ

К ЭКОЛОГИИ ПОЛУШНИКА ОЗЕРНОГО (ISOETES LACUSTRIS L.)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 III 1959)

Во всех наиболее распространенных у нас определителях (1-4) указывает . что полушник озерный (Isoetes lacustris L.) произрастает по песчаному у озер с более или менее прозрачной водой, и только изредка его можно третить по торфяному дну и илистым берегам.



Рис. 1. Полушник озерный в Якимварском заливе Ладожского озера (подводный снимок)

В 1957 г. во время работы Ладожской экспедиции Лаборатории озеродения АН СССР были произведены в районе северных, защищенных от лнения шхер Ладожского озера подводные гидроботанические исследония с применением водолазной аппаратуры. Производя наблюдения под дой, удалось заметить некоторые особенности произрастания полушника ерного. Прежде всего, оказалось, что полушник озерный произрастает рдинаковой степени как на песчаном, так и на илистом грунте и встречается последнем отнюдь не реже, чем на первом. При произрастании на илиом грунте полушник имеет следующую особенность: весь его стебель и стья до половины длины погружены в довольно плотный ил. Рассматрить это явление как результат ежегодного накопления осадочного материанельзя вследствие его ничтожной величины в данном районе. При таком олузарывшемся» произрастании полушника озерного извлечь его на поэхность с помощью обычно применяющихся орудий сбора придонных крофитов — драг и т. п. — довольно трудно. Благодаря этому он может 1137

выпадать из поля зрения исследователя, что, возможно, и привело к с носторонним выводам относительно его местообитания и характера прои

растания.

Следует также отметить, что в качестве одного из видовых признак полушника озерного, приводимого в упомянутых выше определителя является то, что листья его прямые, твердые, шиловидные, темно-зелень с поперечными перегородками, в отличие от полушника иглистого (Isoe tenella (Dur.) Lem ex Desv.), характеризующегося мягкими светло-зелен ми, тонко заостренными и большей частью назад дуговидно отогнуты листьями. Однако у всех почти экземпляров полушника озерного, собраных в 1957, затем и в 1958 г. в шхерной части Ладожского озера, лист отогнуты дуговидно назад, хотя все остальные признаки совпадают с ди гнозом.

В противоположность тексту, во «Флоре СССР» ((¹), стр. 119, табл. рис. 23) полушник озерный изображен на рисунке с дуговидно отогнуты листьями. Видимо, прямизна листьев не может считаться одним из видові признаков этого растения.

Лаборатория озероведения Академии наук СССР Поступило 4 II 1959

ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Ф. Маевский, Флора средней полосы Европейской части СССР, изд. 8, 19. ² Ю. В Рычин, Флора гигрофитов, 1948. ³ С. С. Станков, В. И. Талие Определитель высших растений Европейской части СССР, 1949. ⁴ «Флора СССР», (1934)

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 126, № 5

300ЛОГИЯ

Г. Г. АБРИКОСОВ

К ВОПРОСУ О ГЕОГРАФИЧЕСКОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ОКРЫТОРОТЫХ (PHYLACTOLAEMATA) ПРЕСНОВОДНЫХ МШАНОК

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 II 1959)

Вопрос о географическом распространении покрыторотых пресноводных шанок еще очень мало разработан. Ряд авторов считает, что все они — шиоко распространенные формы (космополиты) и что никаких закономерногей в их распространении нет. Вместе с тем высказываются соображения,

го в их распространении еще очень многое неясно (3).

Обработка материалов по пресноводным мшанкам Дальнего Востока ССР (Приморский край, Хабаровский край, Камчатка) дала сама по себе екоторые интересные данные (¹), но, главное, она дала возможность проести анализ фауны покрыторотых мшанок всей Восточной и Юго-Восточой Азии и впервые сделать некоторые выводы о их географическом распрогранении — внести хотя бы некоторую ясность в ту «неясность», на котоую указывал Брем (см. выше).

Надо сказать, что районы, прилежащие к нашему Дальнему Востоку, вучены в отношении пресноводных мшанок довольно хорошо. Имеется яд работ по Корее (7), Японии (работы Ториуми, 1941—1956 гг., сводная абота (5)) и Китаю (4, 6, 8, 9). Кроме того, есть много работ по Индии и сопреслыным странам (работы Эннендаля, 1906—1922 гг., сводная работа (2))

по Индонезии (10).

Таким образом, мы располагаем материалом для сравнения. Все данные ведены в табл. 1.

Из табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Среди Phylactolaemata имеются действительно виды с очень широким реалом, охватывающим весь наш район и выходящим далеко за его пределы

виды 1, 4, 5, 11).

2. Наряду с ними имеются виды, наоборот, с узким ареалом (виды 7, 14). нитать, что это объясняется просто малой изученностью, нельзя. Тавя характерная форма, как S. hina, например, нигде, кроме Японии, виде растущих колоний не найдена, а там она распространена ширко (5).

3. Имеется ряд голарктических видов, не встречающихся в тропических

субтропических странах (виды 6, 18).

4. Наоборот, имеется ряд тропических и субтропических видов, не встренющихся в умеренных областях (виды 8, 16, 17).

5. Имеются виды, по-видимому, распространенные только в данном

айоне (виды 10, 12, 15).

6. Приморский край и сопредельные области являются переходными. десь обитают рядом голарктическая Plumatella fungosa и индийская ustralella indica! Здесь отсутствуют и голарктическая Cristatella mucedo, представители индо-африканского рода Lophopodella.

Все это вместе взятое дает возможность утверждать, что географическое вспространение пресноводных мшанок (голоротых) не является, как часто

	Дальний Восток СССР					Китай					Индонези	
Вид	у ка		371		Tan	,	о-ва				pa	
	Примор- ский край	Нижне- Амурская область	Kamuarka	Корея	Корея	Северо- Восточ- ный Китай	Собств. Китай	Тай- ван ь	Хай- нань	Индия	Ява	Суматра
1. Fredericella sultana	+	•		+	+		•	+		<u>+</u> 1		
2. Plumatella auricomis						+						
Ann. 3. Pl. casmiana Oka 4. Pl. emarginata Allm. 5. Pl. fruticosa Allm. 6. Pl. fungosa (Pall.)	+	+ +	+	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	; +++	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+++	•	++	+	+
7. Pl. longa Abric. 8. Pl. osburni (Rod. s. Br.) 9. Pl. repens (L.) 40. Pl. vorstmani Tor.	+	*		+	+++	+		+	+		+	and the state of
11. Pl. (Hyalinella) pun- ctata Hera	+	+		+	+	•		+	•	+	+-	
12. Pl. (Hyalinella) minuta (Tor.)13. Australella indica si-	٠			+	+	•		+	•		+	+
birica Kl. 14. Stephanella hina Oka	+	+								+2		
15. Gelatinella toanensis (Hoz. s. Tor.)	+			ст +	++	+		+				
16. Lophopodella carteri (Rors)17. Pectinatella gelatino- sa Oka				- -	+ + юж.		+	+++		+++	++++	,
18. Cristatella muceda			ст		н сев.							And the second second

Примечания. 1. Для сравнения приведены данные по Индии и Индонезии причем для них даны только виды, интересующие нас. Фауна Индии, например, эня чительно богаче (13 видов). 2. Крестом отмечено наличие данного вида; точкой—члв данном районе этот вид может быть найден; ст означает, что найдены только стате бласты.

считается, беспорядочным, а имеет свои закономерности, обусловленны геологическими и современными причинами (общеклиматические фактори характер водоемов и пр.), причем у данной группы мшанок, как группы чисто пресноводной, основными являются вторые.

Московский государственный университет . им. М. В. Ломоносова

Поступило 9 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Г. Абрикосов, ДАН, 307 (1927). ² N. Annandale, Fauna Britindia, 8, 1911, р. 161. ³ V. Brehm, Öster. zool. Zs., 6, № 1—2, 250 (1955) ⁴ S. Hozawa, M. Toriumi, Rep. Limnobiolog, Survey of Kvantung and Manchouku 1940, р. 425. ⁵ M. Kato, M. Toriumi, Bull. Biogeograph. Soc. Japan, 36 (1958) ⁶ Lee Lar-Ying, Sinensia, 7, № 3, 399 (1936). ⁷ M. Toriumi, Sc. Rep. Tohol Univ., 4 ser., Biology, 16, № 4 (1941); ⁸ M. Toriumi, ibid., 17, № 2, 207 (1942) ⁹ M. Toriumi, ibid., 19, № 3, 260 (1952). ¹⁰ A. Vorstman, Treubia, 10, (1928); 10, 2—3 (1928); Arch. Hydrobiol., Suppl. 8 (1930).

¹ Другой вид. 2 Типичная форма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. П. КУДОКОЦЕВ

РЕГЕНЕРАЦИЯ КОНЕЧНОСТЕЙ У ПУСТЫННОГО ГОЛОГЛАЗА (ABLEPHARUS DESERTI STRAUCH)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 11 III 1959)

Известно, что некоторые виды ящериц способны к несовершенной регенерации конечностей. Таким свойством обладает пустынный гологлаз, у когорого наблюдалась атипичная регенерация передних и задних конечностей, импутированных на различных уровнях (3, 7). Необходимо отметить, что в то время как восстановительные процессы у амфибий изучены довольно корошо, а главное — исследования в этом направлении успешно развиваются, процессы регенерации конечностей рептилий исследованы недостаточно. Известны только отдельные работы, в которых описывается течение восстановительных процессов у ящериц, не обладающих способностью к органочипической регенерации конечностей (6, 8).

Изучение регенерации конечностей ящериц представляет большой интерес, поскольку эти животные являются низшими представителями наземных позвоночных амниот, подавляющее большинство которых утратило способ-

ность к регенерации конечностей.

Результаты исследований регенерации у рептилий должны способствовать пониманию тех изменений, какие претерпевают восстановительные процессы в условиях наземного образа жизни. Нами было поставлено две серии опытов над взрослыми экземплярами пустынного гологлаза.

В І серии у животных ампутировались правые задние конечности в дистальной трети бедра. Материал фиксировался в различные сроки для последующего изучения гистогенетических процессов регенерации, а именно нерез 1, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 30, 45, 60, 106 и 230 суток после ампутации.

II серия опытов была проведена с целью изучения зависимости регенерации конечности от величины ампутационной поверхности. У животных ампутировали конечности так называемым косым разрезом, при котором линия ампутации проходила наискось к продольной оси бедра, чем достигалось увеличение раневой поверхности. Регенераты исследовались через 230 суток после ампутации.

Материал фиксировали смесью Буэна и после обычной гистологической обработки заливали в парафин и расчленяли на серии срезов толщиной 6—8 µ. Срезы окрашивали по Маллори, а также гематоксилин-эозином.

Bcero гистологически исследовано 72 ампутированных конечности.

В I серии опытов обнаружены следующие особенности течения регенерации. Через 1—2 суток после ампутации конечности раневая поверхность вследствие стягивания краев кожи несколько уменьшается, на ней возникает толстый кровяной струп с заключенными в нем форменными элементами, которые постепенно разрушаются. Струп окружает выступающий из раны конец кости, под ним обнаруживаются клеточные элементы гематогенного происхождения (лейкоциты и разрушающиеся эритроциты). Эпидермис утолщенными краями начинает наползать на раневую поверхность, причем в этот период митозы в нем не обнаруживаются. В дистальной части культи наблюдается распад мышечных волокон.

Если кость не выступает из раны, то уже на 5 сутки раневая поверхност полностью затягивается эпителиальной пленкой. Осуществляется это сход

ным образом с тем, что происходит у аксолотля (2).

У большинства животных наползающий на ампутационную поверхност эпителиальный пласт встречает препятствие в виде выступающего из ранк конца кости. В этих случаях на 7 сутки под эпителием обнаруживаютс: остеокласты, которые разрушают костную ткань как с поверхности, та и со стороны костного мозга. В дальнейшем после отделения остеокластам выступающего участка кости эпителий полностью закроет раневую поверх ность. Процессы распада мышечных волокон постепенно распространяютс в проксимальном направлении. Отдельные волокна подвергаются ценкеров скому некрозу на протяжении двух третей длины культи. Участки волокон, избежавшие распада, резко отграничиваются, и в дальнейшем в ни осуществляется репараторный процесс. В этот период от концов мышечных волокон по направлению к ампутационной поверхности тянутся тяжи соединительнотканных клеток, между которыми проходят тонкие соедини тельнотканные волокна.

На 10 сутки раневая поверхность полностью покрыта утолщенным эпи телием, который врастает под струп, а на 15 сутки наружные клетки эпите лия уже ороговевают. Весьма характерным для регенерирующих конечностей гологлаза является образование так называемого эпидермальног колпачка — утолщенного участка эпителия, который всегда формируетс при регенерации конечностей у амфибий, а также в эмбриогенезе у позво ночных животных и человека. Имеются данные, которые говорят о том, чт этот колпачок играет существенную роль при регенерации и эмбриональног развитии конечности (5, 13-15).

В этом периоде в регенерировавшем эпителии уже обнаруживаются митозы. Вблизи дистального отдела кости все еще встречаются остеокласть Надкостница заметно утолщается, что обусловлено пролиферацией ее клюток, идет формирование хрящевой мозоли. Под утолщенным эпителие накапливаются элементы регенерационной бластемы. В бластеме преобладают клетки типа фибробластов, значительно реже встречаются клеточных элементы, по-видимому, гематогенного происхождения с округлым ядром

Первые признаки восстановления мускулатуры в виде возникновени мышечных почек отмечаются на 7 сутки после ампутации, а на 15 сутк мышечные почки встречаются в значительно большем количестве. Преобладают почки конусообразной и куполовидной формы. Протоплазм мышечной почки базофильна, ядра округлые, пузыревидные с интенсивн окрашенным ядрышком. Некоторые почки отделяются и лежат вблизи мышечных волокон. В результате их разрыхления освобождаются подвижны клеточные элементы — миобласты, потоки которых направлены к ампутационной поверхности.

На 30 сутки миобласты сливаются и образуют мышечные трубочки (мис симпласты). В дальнейшем мышечные трубочки дифференцируются, чт выражается, прежде всего, в обособлении миофибрилл, и превращаютс в молодые мышечные волокна. Объем регенерационной бластемы не увс личивается, в ней обнаруживается большое количество соединительноткан

На 45 сутки процессы разрушения дистального отдела кости остеоклас стами несколько усиливаются. Все же они никогда не достигают такой интенсивности, как у хвостатых амфибий, и скелет не испытывает существен

ных деструктивных изменений.

Через 60 суток регенерат имеет вид почки. На срезах обнаружено, чт под утолщенным эпидермисом вблизи старой кожи начинает формироватьс кориум. Конец кости окружен хрящевой мозолью, которая разрастаетс в дистальном направлении за пределы обреза кости, образуя скелет регенерата. В формировании скелета принимают участие и клетки регенера ционной бластемы, за счет которых осуществляется его аппозиционны 1142

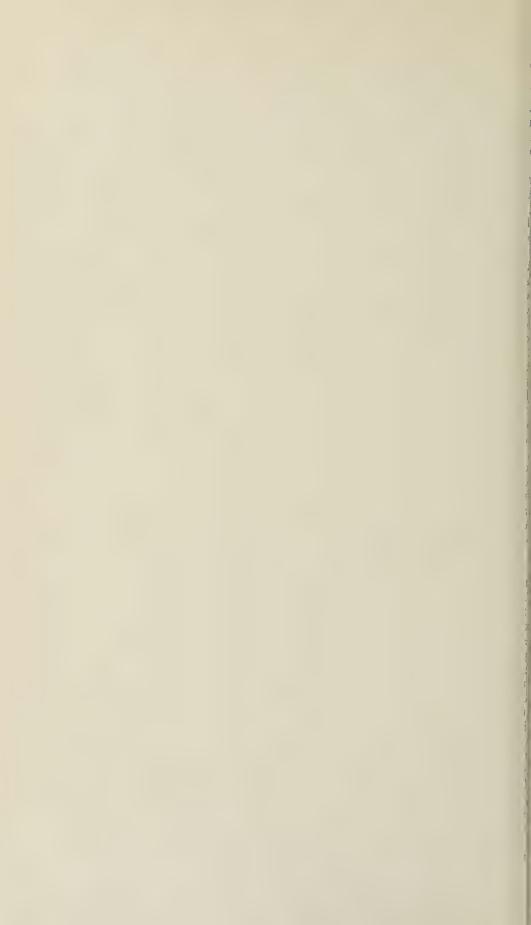




с. 1. Продольный срез через 106-дневный Рис. 2. Продольный срез через регенерационную почку регенерат конечности. 80 \times



Рис. 3. Продольный срез через 230-дневный регенерат, возникший после ампутации конечности косым разрезом. 40 \times



ост. Интересно, что направление роста хрящевого регенерата в какой-то гепени связано с утолщенным участком эпителия, что особенно хорошо зметно в тех случаях, когда этот участок находится не в центре ампута-

ионной поверхности.

На 106 сутки регенерат увеличивается в размере и приобретает вид коуса (рис. 1). Эпидермис уже на всем протяжении подостлан молодым кориусм. Скелет регенерата имеет вид продолговатого хрящевого выроста, отхонщего от старой кости. Хрящ окружен соединительнотканными волокнами. основании регенерата много молодых мышечных волокон, врастанию коррых в дистальный отдел регенерата препятствует бурно разрастающаяся рединительная ткань. Дистальный отдел конечности, как правило, не осстанавливается, что, очевидно, обусловлено слабым развитием регене-

ационной бластемы, которая к этому времени уже исчезает.

Известно, что у хвостатых амфибий дистальный отдел регенерата форируется главным образом из регенерационной бластемы (1). В связи с тем, го бластема конечности гологлаза со временем редуцируется и не обладает гособностью к образованию дистального отдела конечности, ее следует спести к так называемым псевдобластемам, которые хорошо изучены у бесвостых амфибий (9, 12). Следует, однако, иметь в виду, что у гологлаза тастема все же принимает участие в формировании скелета регенерата, позиционный рост которого осуществляется за счет ее элементов. В дальейшем регенераты почти не увеличиваются в размере и по истечении 230 суок после ампутации не отличаются существенным образом от стошестидневых. В проксимальном отделе регенерировавшего скелета наблюдается астичное замещение хряща костью.

После фиксации регенератов различного возраста, вырезаннных для гого вместе с небольшим участком туловища, на раневой поверхности у неоторых животных были обнаружены регенерационные почки, которые последствии развились в регенераты значительно больших размеров, чем которые возникали после обычной ампутации конечности в дистальном гделе бедра. На срезах обнаружено, что такая регенерационная почка обзована утолщенным эпителием и подэпителиальной частью бластемы, меющей больший объем, чем в остальных случаях (рис. 2). Таким образом бнаруживается прямая связь между объемом регенерационной бластемы

величиной регенерата.

Сопоставление результатов, полученных в I и II сериях опытов, показар, что увеличение ампутационной поверхности оказывает стимулирующее пияние на регенерацию конечности. Регенераты, возникшие во II серии пытов после ампутации конечности косым разрезом (11 случаев), превосходил по своим размерам регенераты того же возраста из I серии (10 случаев). Тимуляция регенерации во II серии опытов, по всей вероятности, обусловна усилением деструктивных процессов в культе конечности в результе увеличения ампутационной поверхности. При этом, помимо прямого азрушительного действия внешней среды на обнаженные ткани культи, ищественную роль, очевидно, играет увеличение площади соприкосновения ителия с этими тканями. Известно, что эпителий оказывает гистолизующее обствие на ткани остатка конечности, способствуя образованию регенератонной бластемы (4).

Во II серии опытов в соответствии с «правилом Барфурта» регенераты

осли перпендикулярно к раневой поверхности (рис. 3).

О зависимости регенерации конечности от величины ампутационной по-

рхности говорят также эксперименты Маркуччи (10, 11).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что осрвные этапы регенерации конечности гологлаза по ряду принципиальных обенностей сходны с этапами регенерации у хвостатых и бесхвостых амбий. Наряду с другими данными (1), это, по-видимому, указывает на то, о отдаленный предок наземных позвоночных животных, обладавший хольными конечностями, был способен к их регенерации. Отсутствие реге-

нерационной способности конечностей у большинства наземных позвоночных животных должно быть объяснено утратой этой способности в филогенезь в условиях наземного образа жизни. Утрата способности к восстановлению конечности не обусловлена ослаблением регенерационной способности тка ней. Она, по-видимому, явилась следствием нарушения необходимых для регенерации конечности тканевых взаимоотношений, свойственных пред кам наземных позвоночных животных. К такому нарушению могло привести снижение интенсивности процессов деструкции тканей, и прежде всег скелета в остатке конечности, энергичное разрастание соединительной ткани, препятствующее регенерации мускулатуры, врастанию нервов в эпи дермальный колпачок, и подавляющее развитие регенерационной бластемь уменьшение ампутационной поверхности как следствие стягивания краестарой кожи над раной и другие, еще недостаточно исследованные факторь

Всестороннее изучение тканевых взаимоотношений в регенерирующи конечностях низших позвоночных животных поможет наметить пути упрагления восстановительными процессами после ампутации конечности у вы

ших животных и человека.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступило 19 II 1959

цитированная литература

¹ М. А. Воронцова, Л. Д. Лиознер, Бесполое размножение и регенераци 1957. ² В. П. Қазанцев, Тр. Лабор. эксп. зоол. и морфол. животных АН СССР. (1934). ⁸ В. П. Кудокоцев, Тр. Н.-и. инст. биол. и биол. фак. ХГУ, 30 (1957. ⁴ Л. В. Полежаев, Тр. Инст. цитол., гистол. и эмбриол. АН СССР, 2, в. 2 (1948. ⁶ О. Г. Строева, ДАН, 70, 145 (1950). ⁶ Э. Е. Уманский, ДАН, 52, 647 (1947. ⁹ Э. Е. Уманский, В. П. Кудокоцев, ДАН, 77, 1119 (1951). ⁸ L. V. Вагьег, Апат. Rec., 89 (1944). ⁹ Z. Кошаlа, Folia biol., 5, 1 (1957. ¹⁰ Е. Магсиссі, Виll. Soc. Nat. Napoli, 38 (1926). ¹¹ Е. Магсиссі, Агс. Zool. Ital., 14, 2—4 (1930). ¹² S. Skowron, Z. Komala, Fol. Biol., 5, (1957). ¹³ C. S. Thornton, J. Exp. Zool., 127, 577 (1954). ¹⁴ C. S. Thorntol. J. Exp. Zool., 131, 373 (1956). ¹⁵ E. Zwilling, J. Exp. Zool., 128, 423 (1955).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

A. H. MATBEEBA

РЕГЕНЕРАЦИЯ КОСТЕЙ СВОДА ЧЕРЕПА У СОБАК, ВЫЗВАННАЯ АУТОТРАНСПЛАНТАЦИЕЙ КОСТНЫХ ОПИЛОК, И РОЛЬ ТВЕРДОЙ МОЗГОВОЙ ОБОЛОЧКИ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 10 III 1959)

В предыдущих работах нашей лаборатории (1-3) было предложено неколько новых биологических методов замещения костных дефектов черепа, в которых наиболее простым и эффективным нам представляется метод струкции. Задачей настоящей работы является дальнейшая разработка ого метода, а именно исследование вопроса о ходе процесса при следующих словиях: при удалении участка теменной кости и закрытии области дефекнадкостницей; при аутопластическом заполнении области костного дефекностными опилками с сохранением надкостницы и твердой мозговой болочки; при аутопластической трансплантации костных опилок в область остного дефекта черепа с удалением твердой мозговой оболочки. Опыты ыли поставлены на 31 взрослой собаке, которые были распределены по тремериям.

В I серии у животных удаляли участок теменной кости, размером 0×20 мм, дефект закрывали предварительно отпрепарованной надкостицей, височной мышцей и кожей. Материал для гистологического исследоания брали через 3, 5, 7, 10, 15, 30 и 100 дней после операции. Данная

ерия служила контролем для последующих.

Во II серии область костного дефекта заполняли опилками, полученными при высверливании кости фрезом ручного коловорота, пропитанными ровью и обильно смоченными раствором пенициллина; опилки клали на вердую мозговую оболочку и покрывали сверху надкостницей. Материалля гистологического исследования от 19 собак взят через 1, 3, 5, 7, 10, 15,

0, 30, 60, 100, 300 и 325 дней, 1 и 2 года после операции.

В III серии, в отличие от II, в передней половине области костного дефека удаляли твердую мозговую оболочку. Костные опилки накладывли на вердую мозговую оболочку и на мозг, покрытый только мягкой и паутиной мозговыми оболочками; материал фиксировали через 2, 31, 119, 138 и 46 дней после операции. Куски костей фиксировали в 10% формалине и декальцинировали электролитическим способом; препараты окрашивали ематоксилином Эрлиха с докраской эозином и по Маллори. Результаты

пыта получились вполне определенными.

1 серия (контрольная). После удаления участка теменной кости уже через 3 дня после операции дно глубокой области костного деректа заполняется надкостницей, представляющей собою тонкую прослойку соединительной ткани, непосредственно прилежащую к твердой мозговой оболочке и составляющую лишь незначительную часть толщи костного края, и мышечными волокнами, заполняющими большую часть костного дефекта. Гакое соотношение тканей сохраняется и в дальнейшем. Надкостница состоит обычных для последней клеточных форм: клеток фибробластического ряда и гистиоцитов. Отдельные участки этой ткани инфильтрированы нейтрофилами и эритроцитами. К 5 дню в области дефекта появляются кровеносные

сосуды: они встречаются и на более поздних стадиях, но в общем соедин тельнотканная прослойка васкуляризирована слабо. В первые дни эта ткан характеризуется наличием молодых фибробластов, на 5-7 день наблюдае ся много переходных форм фибробластов от молодых к зрелым, а на 10-! день преобладают фиброциты. Увеличивается также количество волокс между клетками, и ткань приобретает характер волокнистой соединител ной ткани. В мышечных волокнах на месте разреза их при операции набли дается дегенерация и рассасывание мышечных осколков гистиоцитам Основная часть мышц сохраняет свое строение и вместе с надкостнице закрывает область костного дефекта. В костномозговых полостях, наход щихся в краях старой кости, происходит замещение жирового костном мозга соединительной тканью, богатой молодыми фибробластами, и ух через 3 дня после операции в ней наблюдаются признаки костеобразовани Отмечено скопление ткани с множеством клеток с округлым светлым ядро и четким ядрышком, между которыми располагаются оксифильные волокн постепенно замуровывающие эти клетки. На 7 день новообразованные кос ные балочки закрывают костномозговую полость, вскрытую при операци. отделяя ее от тканей, лежащих в области дефекта кости. Балочки окружен слоем остеобластов и продолжают расти. Происходит наслоение новых по ций кости на край старой кости. Большая тенденция к наслоению наблюд ется у поверхности старой кости, обращенной к твердой мозговой оболочк Эта область характеризуется наличием большого количества клеток, отл чающихся от молодых фибробластов формой ядра, и оксифильных волоко иногда довольно толстых.

В дальнейшем волокна утолщаются, и клетки оказываются замурова ными между ними, превращаясь в остеоциты. Образуется костная пластинк непосредственно прилегающая к поверхности старой кости. Такие пласти

ки мы находили через 7, 10 и 15 дней после операции.

Однако процесс костеобразования незначителен, не ведет к заполнени области костного дефекта костной тканью, а кончается изоляцией костн мозговых полостей от тканей области дефекта и напластованием молодо кости на край старой кости. Регенерации кости в этой серии опытов не прои ходит, и через 100 дней после операции область дефекта теменной кост закрыта только тонкой рубцовой соединительнотканной прослойкой и вро

шими в нее мышечными волокнами (рис. 1 а).

II серия. При аутотрансплантации свежих опилок черепной кости черо 1—3 дня после операции область костного дефекта заполнена костными крог ками, нитями фибрина и форменными элементами крови, главным образс эритроцитами и нейтрофилами. Костные крошки представляют собою н большие участки основного вещества компактной кости с немногочислении ми пустыми костными полостями. Они подвергаются растворению и преобр. зуются в глубоковолокнистую ткань, причем на ранних стадиях этот пр цесс идет по типу ферментного лизиса, вероятно под влиянием эритроцитс и нейтрофильных лейкоцитов, а в дальнейшем — при участии остеокласто появляющихся в большом количестве лишь через 10 дней после операци! Рассасывание основной массы костных крошек в целом заканчивается уж через 7 дней после операции, и место растворившихся крошек занима молодая соединительная ткань, обильно васкуляризированная, с клеткай типа фибробластов и гистиоцитов. Однако в небольшом количестве костны крошки могут встречаться и позднее, иногда на 60 и даже 100 день посл операции. Изучение гистологических препаратов позволяет сделать пред положение о непосредственном включении волокнистых структур, возни ших из растворившихся костных крошек, в новообразующуюся кост Процесс новообразования кости начинается в соединительной ткани н 7-10 день после операции в костномозговых полостях и у краев старой ко ти, а затем независимо от нее, прежде всего у твердой мозговой оболочки В соединительной ткани происходит сгущение коллагеновых волокон, молодые соединительнотканные клетки замуровываются между этими воле



Piic. 1



Pac. 2

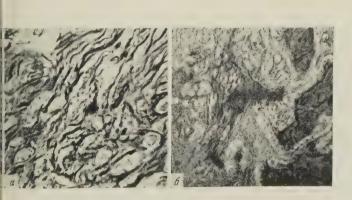
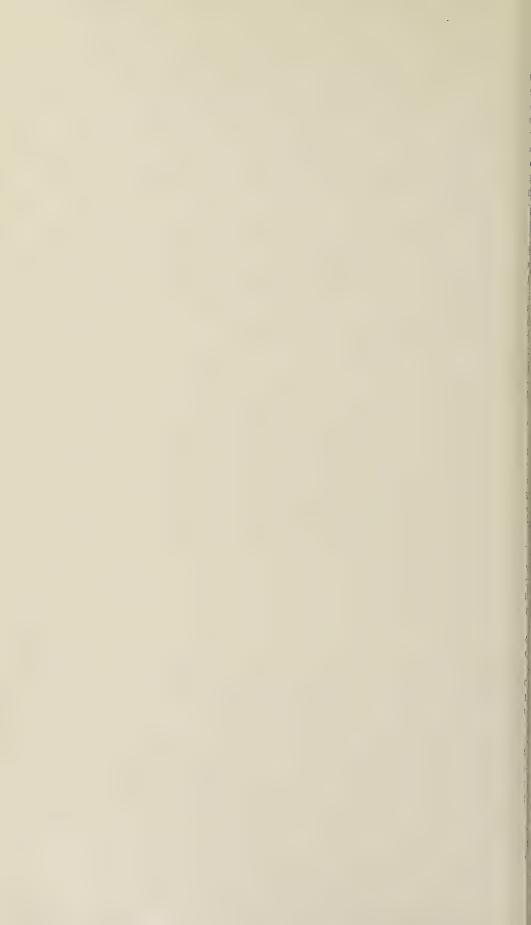


Рис. 3



Рис. 4



нцами, превращаясь в остеоциты; образуется небольшой островок кости ис. За иб). Затем на поверхности островка появляются остеобласты и на го наслаиваются новые порции кости. Островок превращается в молодую стную балочку. На 10 день после операции такие балочки разбросаны оединительной ткани. На 15 день они сливаются вместе, образуя губчатую сть, заполняющую всю область дефекта, а между ними находится рыхлая динительная ткань с расширенными кровеносными сосудами. Перестройгубчатой кости в пластинчатую происходит к 60 дню после операции; этому же времени наблюдаются и первые признаки формирования костго мозга. Новая кость сливается с краями костного дефекта (рис. 4). поздние сроки (100, 300, 425 дней и 2 года после операции) в области вшего костного дефекта находится пластинчатая кость, состоящая из ружной и внутренней пластинок компактного вещества и губчатого вещеза с жировым костным мозгом между этими пластинками, т. е. регенерат еет типичное строение костей черепа. Края старой кости незаметно перецят в регенерировавшую кость (рис. 1 δ и ϵ). В результате при аутопластикой трансплантации свежих опилок черепной кости в 100% случаев эисходит регенерация кости, полностью заполняющей область костного ректа черепа. Новообразованная кость по форме и гистологическому роению является типичной черепной костью. Отсутствие надкостницы отдельных случаях) в опытах деструкции не препятствует регенеративму новообразованию черепной кости, однако ведет к некоторой задержке ьго процесса. В ходе последнего надкостница сама новообразуется вместе формированием кости.

Серия III. При аутопластике костными опилками при частичном алении твердой мозговой оболочки кость регенерирует только в той части тного дефекта, где твердая мозговая оболочка была сохранена. Новообвование кости происходит в те же сроки, что и в предыдущей серии опыв, т. е. к 30 дню после операции область костного дефекта заполняется бчатой костью, которая в дальнейшем перестраивается в пластинчатую сть, содержащую костный мозг. Через 198 и 346 дней после операции норбразованная кость представляет собою вполне сформированный органия в этих случаях кость развита слабее, чем при аутопластической ресадке костных опилок без повреждения твердой мозговой оболочки а значительно тоньше старой кости у краев области дефекта и иногда мо-

т состоять из отдельных фрагментов (рис. 2 а).

При удалении твердой мозговой оболочки из части области костного ректа и пересадке костных опилок эта область остается закрытой только ослойкой волокнистой соединительной ткани, характеризующейся налием вполне зрелых фиброцитов. Остатки костных крошек сохраняются ень долго, до 346 дня после операции. Наблюдается некоторая стимулям костеобразования, что выражается в образовании отдельных костных врастаний: вскрытые при операции костномозговые полости закрываются вообразованными костными балочками, более развитыми, чем у контрольких животных; от краев старой кости могут отходить костные выросты; конец, в волокнистой ткани. заполняющей область дефекта кости, встреются отдельные костные островки. В целом же в той части области костнодефекта, где твердая мозговая оболочка была удалена, восстановления сти не происходит, и рубцовая соединительнотканная прослойка сохрается до конца опыта (рис. 2 б).

Выводы. 1. В контрольной серии опытов с простым удалением куска сти костеобразования не происходит, и область костного дефекта черепа баки заполняется рубцовой соединительной тканью даже при закрытии

стного дефекта надкостницей.

2. Аутопластическое заполнение области дефекта черепной кости костими опилками при наличии твердой мозговой оболочки вызывает в 100% учаев полную регенерацию кости.

3. Регенеративный процесс заканчивается довольно быстро: к 30 дню

вся область костного дефекта выполняется губчатой костью; к 60 дню з кость перестраивается в пластинчатую, с костным мозгом в костномозгов полостях.

4. Новообразованная кость обратному развитию не подвергается, хој

шо сохраняясь при 2-летнем сроке наблюдения.

5. Метод деструкции дает положительные результаты только при сохренении твердой мозговой оболочки. При отсутствии последней область ко ного дефекта черепа замещается рубцовой соединительной тканью.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова Академии наук СССР

Поступило 18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Матвеева, ДАН, **119**, 4 (1958). ² Л. В. Полежаев, Изв. АН СОС сер. биол., № 5, 556 (1957). ³ Л. В. Полежаев, Тез. I Всероссийск. съезда хир гов, 85, 1958.

Е. Ф. ПОЛЕЖАЕВ

О КОРКОВОЙ КООРДИНАЦИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В СОН И ПРОБУЖДЕНИИ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 9 II 1959)

Во временную связь с состоянием сна вступают различные раздражители.

о хотя условная снотворная реакция представляет собой обычное явле-

е, механизм ее образования еще не ясен.

Для любых процессов в организме корковый механизм образования ременной связи является универсальным (11), поэтому его необходимо взять и анализа и условной снотворной реакции. Однако такой анализ заудняется, поскольку предполагается, что во время сна корковые клетки ходятся в состоянии торможения (11). Если это так, то приходится достить, что клетки осуществляют замыкание и «притягивают» к себе возждение из других клеток независимо от того, в каком состоянии — озбуждения или торможения — они находятся. Ясно, что такое допущение ключается, так как деятельность клеток возможна только при возуждении.

Выработка условной снотворной реакции и ее анализ, как и другие акты, полученные отечественными (5, 18, 4, 13, 20, 10, 19, 1) и зарубежыми (22-25) исследователями, склоняют к высказанному С. П. Боткиным (5) И. Р. Тархановым (18) взгляду, что сон представляет собой специальный флекс. По многим данным, его центральная организация, как, например, пищевого рефлекса, очевидно, состоит из топографически разветвленной истемы нервных образований. Доказательством того, что в состав рефлекса в входит корковое представительство, является выработка условной отворной реакции.

Этот взгляд дает возможность использовать в анализе сна общий для орковой деятельности механизм доминанты, включающий одновременное

настие возбуждения и торможения $(^{20})$.

Переход в сон или пробуждение происходит в условиях антагонистиского взаимодействия между рефлексом сна и рефлексами бодрствующего остояния и, следовательно, достигается в результате корковой коордиции. Постепенное изменение соотношения возбудимости названных ретексов отражается характерным образом на электроэнцефалограмме (ЭЭГ), по позволяет установить особенности их корковой координации. Так, на ис. 1 А показано, что после привыкания собаки к обстановке опыта и к дейвию слабого по силе метронома на ЭЭГ отмечаются в общем синхронизированные колебания, которые незначительно усиливались или совсем не изменения метронома у собаки возникает дремотное состояние, а на ЭЭГ наскодается десинхронизация, т. е. увеличение частоты и снижение амплитуть остояние состояние амплитуть пристеменное состояние, а на сладается десинхронизация, т. е. увеличение частоты и снижение амплитуть стана в применение амплитуть пристеменения метронома.

ды колебаний (рис. 1 B). Когда сон становится более глубоким, на ЭЭГ сновозникают синхронизированные колебания высокой амплитуды, но небол шой частоты (рис. 1 B). Когда применяется сильный звук, пробужден также начинается с десинхронизации на ЭЭГ (рис. 1 Γ), и только затем отм чается синхронизированная активность, характерная для бодрствовани (рис. 1 Π).

При переходе в сон в поведении организма часто наблюдается волнообра ность — то дремота, то бодрствование. Кроме того, во время дремотно состояния, обычно сопровождающегося десинхронизацией на ЭЭГ, отмечаю

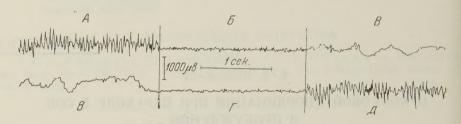


Рис. 1. Изменение ЭЭГ у собаки при переходе в сон и пробуждении. A — ЭЭГ в состоянии бодрствования, B — во время дремотного состояния, B — при углублении сна, Γ — в дремотном состоянии при пробуждении, \mathcal{A} — при полном пробуждении. ЭЭГ записаны с затылочно-теменной области.

ся стадии, когда в одном случае слабый раздражитель углубляет сон, в другом, наоборот,— возвращает организм в состояние бодрствовани (рис. 2). Но в обоих случаях десинхронизация на ЭЭГ заменяется синхронизацией. Этот факт показывает, что в дремотном состоянии имеет место относительно высокий и приблизительно равный уровень возбудимости конкург рующих между собой рефлекса сна и какого-либо рефлекса бодрствующего состояния. Значит, одни корковые клетки охвачены возбуждением того или иного рефлекса бодрствующего состояния, имеющим определенный ритм, другиеклетки—возбуждением рефлекса сна, характеризующимся совершент

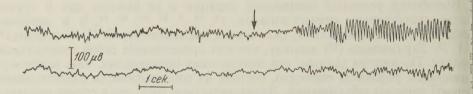


Рис. 2. Изменение ЭЭГ при действии слабого обонятельного раздражителя. Действие обонятельного раздражителя (показано стрелкой) выводит из состояния дремоты и одновременно увеличивает степень синхронизации на ЭЭГ. Сверху вниз: ЭЭГ с правой затылочно-теменной области, ЭЭГ с правой височной области

другим ритмом. Так как в одно и то же время различные клетки охвачен возбуждением с неодинаковым ритмом, то на ЭЭГ возникает дисинхрониз ция. Когда возбудимость рефлексов, конкурирующих с рефлексом снуменьшается на значительную величину, большинство корковых клето находится в состоянии возбуждения одного и того же ритма, принадлеж щего рефлексу сна. Поэтому на ЭЭГ возникает синхронизация.

Явления десинхронизации и синхронизации представляют собой общи феномены (1-3, 6-9, 12, 14, 16, 21, 22). Они наблюдаются во всех случаях деятел ности коры мозга, когда возникает антагонистическое взаимодействие междразличными специальными реакциями, основанными на процессе возбужд

я, а корковая координация по закону доминанты проходит стадии консикта и сложившейся координации (20, 1, 12). Анализ электрической активсти мозга дает основание считать, что и при переходе в сон и пробуждении ойственность в поведении и десинхронизации на ЭЭГ есть показатели стаи конфликта, т. е. надпорогового возбуждения доминирующего рефлекса высокого уровня подпороговой возбудимости конкурирующих реакций. ойкий характер одной из взаимодействующих реакций и синхронизация ЭЭГ отражают устранение конфликтного состояния и переход в стадию ожившейся координации, когда сохраняется надпороговое возбуждениеминирующего рефлекса, а подпороговая возбудимость конкурирующих акций значительно снижена (12).

Итак, корковый механизм сна включает оба основных процесса — возждение и координационное торможение. Первый процесс рефлекторно имулирует специфическую деятельность организма в состоянии сналедствие возбуждения гипоталямуса, трофической функции нервной симы, и желез внутренней секреции (10, 4, 23, 24, 19) происходит перестройкають внутренних органов и обеспечивается восстановление израсходования зеществ, а также нейтрализация или выведение из организма накапли-

ющихся вредных продуктов.

Сон всегда возникает, когда прогрессивно снижается возбудимость разчных рефлексов бодрствующего состояния или постепенно увеличивается сбуждение рефлекса сна. В обоих случаях соотношение возбудимости меняется в пользу рефлекса сна. В этих условиях последний становится подствующим рефлексом, так как в его корковом представительстве возкает наиболее интенсивный «очаг» возбуждения (11). К нему, следователь, и распространяются возбуждения, вызванные обстановочными воздейзиями или применением «индифферентного», отрицательного и положительго раздражителя. Они ускоряют наступление сна и могут вступать с ним временную связь.

Таким образом, во всех случаях корковой деятельности генерализация условлена широкой иррадиацией процесса возбуждения. Она также хактерна для условного снотворного рефлекса, и в ее основе лежит общий

ханизм доминанты (²⁰, ¹⁷, ¹, ¹²).

Процесс координационного торможения обеспечивает беспрепятственное уществление сна как специального (условного и безусловного) рефлекса. этому торможение является обязательным компонентом сна и вторичным оцессом, возникающим в результате антагонистического взаимодействия жду собой рефлекса сна и рефлексов, осуществляемых в состоянии бодрствания.

Так как в каждой стадии координации участвуют оба основных процес, десинхронизация и синхронизация на ЭЭГ являются показателем совпающих во времени возбуждения и торможения, когда каждый из этих проссов относится к качественно различным специальным реакциям. Наимер, при переходе в сон возбуждение относится к рефлексу сна, а тормоение — к рефлексам, осуществляемым в состоянии бодрствования. Эти
менения на ЭЭГ показывают, что в стадии конфликта торможение возниет как следствие действия более сильного возбуждения доминируюего рефлекса на относительно слабое возбуждение конкурирующей
акции.

В заключительной же стадии корковой координации торможение возниет в условиях значительного снижения подпороговой возбудимости кон-

рирующей реакции.

Изложенные факты и соображения приводят нас к заключению, что бладаря участию коркового уровня нормальный сон животного и человека ляется типичной сигнальной, или предупредительной, реакцией, которая зникает раньше, чем произойдет истощение корковых клеток и накопление едных продуктов в организме.

Условный снотворный рефлекс основан на возбуждении, включает коо-

рдинационное торможение и подчиняется законам условнорефлекторно деятельности, которые представляют собой общие правила для всех корковых реакций.

Центральный институт усовершенствования врачей Поступило 5 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА